ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 OCTOBRE 1947.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

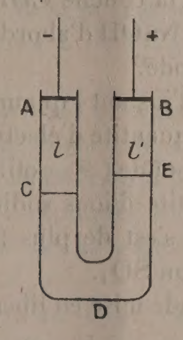
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le fractionnement des sels au cours de l'électrolyse aqueuse.* Note [1] de M. **Pierre Jolibois**.

On peut appliquer aux sels la méthode que j'ai développée dans une Note précédente [2] et déterminer à chaque instant la concentration des substances qui sont en présence dans chaque point du récipient d'électrolyse.

Nous supposerons pour simplifier que la diffusion par différence de densité des substances dissoutes ne joue aucun rôle et que les matières concentrées par le courant au ras des électrodes sont éliminées au fur et à mesure de leur arrivée (ce qui peut être réalisé en mettant les électrodes dans un tube auxiliaire de petite dimension; *loc cit.*).

Considérons dans un tube en U (figure ci-dessous) de section S une solution



étendue de sulfate de sodium. Dans le compartiment cathodique A, de la soude prend naissance en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène à la cathode. Les deux substances apparaissent suivant les proportions faradiques en fonction de la quantité d'électricité qui traverse le tube. L'ion SO_4 se dirige vers B et il

---

(1) Séance du 29 septembre 1947.

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 609.

se crée entre la soude et le sulfate de sodium une surface de séparation C qui se meut avec la vitesse de l'ion SO_4 dans la solution saline CDE de concentration a (en mol-g/l) et de conductibilité λ. Si nous maintenons constant le courant i, il règne en CDE un champ $\mathcal{H}$ qui donne à l'ion SO_4 la vitesse $\mathcal{H}U_{SO_4}$. Du côté anodique le phénomène est parallèle et la surface de séparation E_1 (entre la solution EB d'acide sulfurique et la solution ED de sulfate de sodium) se meut avec la vitesse $\mathcal{H}U_{Na}$.

L'existence de ces surfaces de séparation a été mise en évidence dans la thèse de J. Clerin ([3]) et lui a permis de mesurer directement la vitesse des ions d'acide faible jusque-là connue seulement par voie indirecte.

Il résulte de cela que la couche CDE qui contient le sulfate de sodium va en diminuant au cours de l'électrolyse et que la séparation du sulfate alcalin en soude et acide sulfurique se produit respectivement sur les surfaces C et E de contact entre les couches.

Au bout d'un certain temps d'électrolyse t :

1° Il a disparu en A une certaine quantité de soude qui s'est concentrée par apport continu et que nous avons éliminée;

2° En AC il est apparu une solution de soude occupant une longueur l qui est liée à la vitesse de cheminement de la surface C par la relation $l = U_{SO_4}\,\mathcal{H}.t$;

3° En CDE nous retrouvons, avec sa concentration initiale (a), la couche de sulfate de sodium;

4° A partir de E on constate les mêmes effets pour l'acide sulfurique que ceux qui viennent d'être décrits pour la soude. La surface E se meut avec la vitesse de l'ion Na, ce qui donne pour la longueur l' l'expression $l' = U_{Na}.\mathcal{H}.t$.

Si l'on prolonge l'électrolyse, la couche CDE disparaît progressivement et les substances formées SO_4H_2 et NaOH d'abord juxtaposées vont finalement se rassembler à l'anode et à la cathode.

Faisons le bilan de la soude à l'instant t quand la couche CDE existe encore.

Il est passé dans le tube une quantité d'électrité $q = it$, ce qui implique une production de $q/\mathcal{F}$ molécules de soude ($\mathcal{F} = 96500$ coulombs).

Il a disparu en BE une quantité d'ions sodium $l'aS$ recueillie et éliminée en A sous forme de soude; il s'est de plus formé en AC une quantité de soude laS par éloignement de l'ion SO_4.

Cet ensemble représente la soude mise en liberté, donc

$$laS + l'aS = \frac{q}{\mathcal{F}}.$$

L'application de la loi d'Ohm donne $q = t\mathcal{H}\lambda S$, d'où l'on déduit

$$\mathcal{F}(U_{SO_4} + U_{Na}) = \frac{\lambda}{a} = \Lambda,$$

Λ étant la conductibilité moléculaire.

On retrouve ainsi la formule de Kohlrausch.

([3]) *Ann. Chim.*, **11**, **20**, 1945, pp. 288 et suiv.

Cette démonstration suppose :

1° la parfaite indépendance des ions de signe opposé sous l'influence du champ électrique;

2° l'apparition sur les surfaces de séparation C et E et non pas aux électrodes des dépôts faradiques de soude et d'acide sulfurique; ceci est conforme aux expériences de J. Clerin.

Ces observations nous permettent de revenir sur le cas des acides et des bases que nous avons traité antérieurement ([2]) et qui se trouve différent de celui des sels par suite de la présence dans leur molécule des ions H et OH constituants de l'eau. On peut, de la même manière, appliquer les formules que nous avons employées à ce propos.

Lors du passage d'une quantité d'électricité $\mathcal{F}$ dans l'acide RH, il se déplace en ions-grammes une quantité d'ions R : $U_R\mathcal{F}/\Lambda$. La quantité d'ions H qui se déplace dans l'autre sens est égale à $U_H\mathcal{F}/\Lambda$, U_R et U_H désignant les vitesses des ions R et H.

La loi de Faraday impliquant que tout le courant est transporté par des ions et que la quantité $\mathcal{F}$ correspond au transport d'un seul ion-gramme, on a $(U_R + U_H)\,\mathcal{F}/\Lambda = 1$.

Cette équation seule permet d'atteindre par le calcul le nombre U_H qui n'est pas accessible aux mesures directes, ainsi que le sont les vitesses des ions qui ne sont pas des constituants de l'eau.

Considérons maintenant le cas d'un sel comme le nitrate d'argent, cas classique d'une électrolyse avec dépôt de métal. Au contact de la couche C il se produit de l'oxyde d'argent très peu soluble; des ions argent entourés d'eau viennent au contact de l'électrode et la réaction de l'hydrogène atomique sur l'oxyde d'argent donne naissance à de l'argent métallique avec disparition totale de l'oxyde dissous.

Le courant ne passe sensiblement plus par l'eau pure; mais les cristaux d'argent de forme allongée qui se sont déposés, prolongent l'électrode et la font à nouveau baigner dans une solution d'oxyde. Cette réaction se passe de proche en proche et permet d'expliquer l'existence de ces longs filaments d'argent cristallin qui partent de la cathode pour rejoindre les régions concentrées en nitrate d'argent.

Lorsque l'on poursuit jusqu'au bout l'expérience, l'acide nitrique se concentre dans le compartiment anodique et tout l'argent métallique s'accumule dans le compartiment cathodique au sein d'eau pure.

DÉSIGNATIONS.

L'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres invite l'Académie à se faire représenter à la séance qu'elle consacrera le vendredi 31 octobre, à 15 heures, à la commémoration du Centenaire de l'École française d'Athènes.

MM. Louis Blaringhem; Hyacinthe Vincent, Albert Caquot et Pierre Lejay sont désignés.

M. le Ministre de l'Industrie et du Commerce invite l'Académie à se faire représenter dans la Commission consultative des Répartitions de papier aux Éditeurs de livres.

MM. Maurice Caullery et Louis de Broglie sont désignés.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Bordeaux, pour la première ligne, M. *Jean Rösch* obtient 20 suffrages, M. *Pierre Sémirot*, 20 suffrages. Il y a 2 bulletins blancs.

Il est procédé à un second tour de scrutin. M. *Pierre Sémirot* obtient 23 suffrages contre 16 à M. *Jean Rösch*. Il y a 2 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Rösch* obtient 42 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. Pierre Sémirot.
En seconde ligne.......... M. Jean Rösch.

Dans la formation d'une liste de candidats pour la Chaire de Sélection et Orientation professionnelles nouvellement créée au Conservatoire National des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *René Bize* obtient 30 suffrages contre 5 à M. *André Morali-Daninos*. Il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *André Morali-Daninos* obtient 27 suffrages. Il y a 8 bulletins blancs et 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. René Bize.
En seconde ligne.......... M. André Morali-Daninos.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pietro Rondoni. *Le Malattie ereditarie. Istituzioni di eredo-patologia generale.*

2° *Annales géologiques du Service des Mines*. Fascicule XII. *La Géologie de Madagascar en* 1946, par Henri Besairie.

3° *Carte géologique de la Côte française des Somalis* et *Notice explicative*, par Henri Besairie.

4° Institut Géographique National. Cartes de la France métropolitaine et d'outre-mer. Tableaux d'assemblage de l'avancement des travaux à la date.

5° ANTOINE BONTÉ. Une série de tirages à part concernant des études géologiques.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les relations d'orthogonalité de V. Bargmann. II. Démonstration générale.* Note (¹) de M. ROGER GODEMENT, présentée par M. Élie Cartan.

Les résultats obtenus dans une Note précédente (²) vont nous permettre de démontrer maintenant les relations de Bargmann.

1. THÉORÈME 1. — *Soit* $\{\mathcal{H}, V_x\}$ *une représentation unitaire continue* irréductible *d'un groupe localement compact* G; *supposons que, pour* un élément non nul $X_0 \in \mathcal{H}$, *la fonction* $(X_0, V_x X_0)$ *soit* de carré sommable (³) *sur* G. *Alors :*

1° Quels que soient $X, Y \in \mathcal{H}$, *la fonction* $(X, V_x Y)$ *est de carré sommable, et il existe une constante* $\lambda(0 < \lambda < +\infty)$ *telle que*

$$\int_G (X, V_x Y)\overline{(X', V_x Y')}\, dx = \lambda (X, X')\overline{(Y, Y')} \qquad (X, Y, X', Y' \in \mathcal{H}).$$

2° *Si* $\{\mathcal{H}, V_x\}$ *et* $\{\mathcal{H}', V'_x\}$ *satisfont aux hypothèses précédentes et ne sont pas isomorphes (équivalentes), on a*

$$\int_G (X, V_x, Y)\overline{(X', V'_x Y')}\, dx = 0 \qquad (X, Y \in \mathcal{H};\ X', Y' \in \mathcal{H}).$$

Démonstration. — α. $\varphi_0(x) = (X_0, V_x X_0)$ étant de carré sommable, il résulte de R. O. I., théorème 1, l'existence d'un sous-espace fermé $\mathcal{L} \subset L^2$ invariant par les U_x (à savoir : le sous-espace engendré par les $U_s\varphi_0$) tel que $\{\mathcal{H}, V_x\}$ soit équivalente à $\{\mathcal{L}, U_x\}$: on se bornera donc à raisonner sur $\{\mathcal{L}, U_x\}$.

β. Soit $\mathcal{V} \subset \mathcal{L}$ le sous-espace des fonctions *bornées* de $\mathcal{L}$. $\mathcal{V}$ est partout dense dans $\mathcal{L}$ (R. O. I., th. 3), et $f \in \mathcal{V}$ *équivaut* à $f \star \tilde{f} \in L^2$ (R. O. I., th. 1 et 2).

γ. Soient g, g' deux éléments fixes de $\mathcal{V}$. Quels que soit f, $f' \in L^2$, on a $f \star \tilde{g} \in L^2$, $f' \star \tilde{g}' \in L^2$ et l'on peut donc former

$$\int [f, U_x g]\overline{[f', U_x g']}\, dx = [A_g^* f, A_{g'}^* f'] = [Af, f'],$$

(¹) Séance du 6 octobre 1947.

(²) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 521. Cette Note sera citée R. O. I. dans la suite.

(³) D'après R. O. I., théorème 3, cette hypothèse est vérifiée pour toute représentation $\{\mathcal{L}, U_x\}$ où $\mathcal{L}$ est un sous-espace vectoriel fermé de L^2 invariant par les U_x. Le théorème 1 s'applique donc à toutes les représentations *irréductibles* « contenues » dans la représentation « régulière » $\{L^2, U_x\}$ de G; et à celles-là seulement si l'on ne distingue pas deux représentations équivalentes.

où l'opérateur borné $A = A_{g'}A^*_g$ *permute aux* U_s, et applique L^2 dans $\mathcal{L}$ (car $f' \perp \mathcal{L} \to [f', U_x g'] \equiv 0 \to f' \perp Af$) : A *conserve donc* $\mathcal{L}$ et par suite (lemme de Schur) se réduit dans $\mathcal{L}$ à une homothétie; il existe donc une constante $\lambda_{g',g}$ telle que

$$\int [f, U_x g]\overline{[f', U_x g']}\,dx = \lambda_{g',g}[f, f'] \qquad [f, f' \in \mathcal{L}]. \tag{1}$$

Mais, si f, f' sont aussi *bornées*, on a (*on suppose* $dx = d(x^{-1})$)

$$\int [f, U_x g]\overline{[f', U_x g']}\,dx = \int [g', U_x f']\overline{[g, U_x f]}\,dx = \lambda_{f,f'}[g', g]. \tag{2}$$

Comparant (1) et (2), on en conclut l'existence d'une constante absolue λ telle que

$$\int [f, U_x g]\overline{[f', U_x g']}\,dx = \lambda[f, f']\overline{[g, g']} \tag{3}$$

pour $f, f' \in \mathcal{L}$, $g, g' \in \mathcal{V}$. Évidemment, $0 < \lambda < +\infty$.

δ. On va montrer ([4]) que $\mathcal{V} = \mathcal{L}$. (3) s'écrit

$$[f \star \tilde{g}, f' \star \tilde{g}'] = \lambda[f, f']\overline{[g, g']},$$

d'où l'on déduit par un calcul élémentaire

$$\|f \star \tilde{f} - g \star \tilde{g}\|^2 = \lambda\{\|f\|^4 - 2|[f, g]|^2 + \|g\|^4\} \tag{4}$$

pour $f, g \in \mathcal{V}$. Soit alors $f \in \mathcal{L}$, et $f_n \in \mathcal{V}$ une suite convergent *fortement* vers f. (4) montre que $f_n \star \tilde{f}_n$ constitue une *suite de Cauchy dans* L^2; mais en même temps

$$f_n \star \tilde{f}_n(x) = [f_n, U_x f_n]$$

converge *uniformément sur* G *vers* $f \star \tilde{f}$. Donc $f \star \tilde{f} \in L^2$, et d'après R. O. I. théorèmes 1 et 2, on a $f \in \mathcal{V}$. Donc $\mathcal{V} = \mathcal{L}$ et la première partie du théorème est démontrée.

ε. Soient $\{\mathcal{L}, U_x\}$ et $\{\mathcal{L}', U_x\}$ deux représentations *non équivalentes*. D'après ce qui précède, on peut former pour $f, f' \in L^2$, $g \in \mathcal{L}$, $g' \in \mathcal{L}'$

$$\int [f, U_x g]\overline{[f', U_x g']}\,dx = [A^*_g f, A^*_{g'} f'] = [Af, f'];$$

l'opérateur borné $A = A_{g'}A^*_g$ permute aux U_s; il applique L^2 dans $\mathcal{L}'$ (même raisonnement qu'en γ'), donc $\mathcal{L}$ dans $\mathcal{L}'$: d'après le lemme de Schur, on a donc $A(\mathcal{L}) = 0$, ce qui achève la démonstration du théorème 3.

([4]) L'irréductibilité de $\{\mathcal{L}, U_x\}$ joue naturellement un rôle essentiel dans cette démonstration.

2. On appelle *spectre* [5] d'une fonction $\varphi(x)$ continue et bornée l'ensemble $\Sigma(\varphi)$ des représentations unitaires irréductibles de G définies par les fonctions élémentaires de type positif qu'on peut approcher, uniformément sur tout compact, par des expressions uniformément bornées de la forme $\sum_i \alpha_i \varphi(s_i x t_i)$. Si $\varphi \not\equiv 0$, $\Sigma(\varphi)$ n'est pas vide dans les cas suivants (au moins) : 1° $\varphi(x) = (X, V_x Y)$ pour une représentation unitaire $\{\mathcal{H}, V_x\}$ de G; 2° φ est de carré sommable. Si $\varphi, \psi \in L^2$, on a $\Sigma(\varphi \star \tilde{\psi}) \subset \Sigma(\varphi) \cap \Sigma(\psi)$ et donc : *si les spectres de* $\varphi, \psi \in L^2$ *sont disjoints, on a* $\varphi \star \tilde{\psi} = 0$. Cette remarque presque triviale explique les relations d'orthogonalité *classiques* dans L_2 (groupes abéliens ou compacts); toutefois, son application au groupe de Lorentz n'est pas sans présenter des difficultés sérieuses, sur lesquelles nous espérons pouvoir revenir.

TOPOLOGIE. — *Sur les lattices topologiques.*

Note [1] de M. **Karel Koutský**, présentée par M. Paul Montel.

1. La notion de topologie dans un ensemble donné P peut être essentiellement généralisée en ce sens, qu'au lieu du système de tous les sous ensembles de P, nous considérons un ensemble partiellement ordonné quelconque comme étant son porteur [2]. De la sorte, nous arrivons à la notion d'espaces topologiques où l'on ne suppose pas l'existence de points. Sans porter atteinte à la généralité, on peut se borner aux lattices (structures) ayant un élément-zéro et un élément-unité. Par *topologie* (= tgie) dans un lattice S de cette sorte, nous entendons toute opération φ transformant chaque élément de cet ensemble S en un élément de S. Donnons au couple (S, φ) la dénomination de *lattice topologique* et appelons l'image $\varphi(x)$ d'un élément quelconque $x \in S$ sa *fermeture*. Si $\varphi(x) = x$, nous disons que l'élément x est *fermé*.

Nous pouvons supposer que la topologie φ, admette un ou plusieurs des axiomes suivants :

Axiome **M** (monotonie)......	$x_1 \in S$,	$x_2 \in S$, $\quad x_1 \leq x_2 \Rightarrow \varphi(x_1) \leq \varphi(x_2)$,
» **A** (additivité).......	$x_1 \in S$,	$x_2 \in S \Rightarrow \varphi(x_1 \cup x_2) = \varphi(x_1) \cup \varphi(x_2)$,
» **I** (incidence).......		$x \in S \Rightarrow x \leq \varphi(x)$,
» **U** (idempotence)....		$x \in S \Rightarrow \varphi\varphi(x) = \varphi(x)$.

Nous parlons de topologies du type **M** (= **M**-tgies) comme étant des topo-

---

[5] Une notion analogue est définie dans : R. Godement, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 529-531; on peut du reste en définir au moins deux autres (obtenues en prenant seulement les translatées à gauche, ou à droite de φ).

[1] Séance du 22 septembre 1947.

[2] Voir Monteiro-Ribeiro, *L'opération de fermeture et ses invariants dans les systèmes partiellement ordonnés* (*Portugaliæ Mathematica*, **3**, 1942, pp. 171-183).

logies admettant l'axiome **M**; les termes **A**-tgies, **I**-tgies et **U**-tgies, ont un sens analogue. Il convient de faire remarquer que l'axiome **A** implique l'axiome **M**.

2. Je dis qu'un $x \in S$ est **D**-*élément* s'il existe au moins un $d \in S$, pour lequel $x \cap \varphi(d) = 0$ [o est l'élément-zéro du S]; puis d s'appelle *éloignement* de l'élément x. A propos d'un système D_x d'éloignements d'un élément x, je dis que c'est un système complet d'éloignements de x, si pour chaque éloignement w de x il existe un $d \in D_x$ jouissant de la propriété $w \leq d$.

Il peut arriver que la topologie φ jouisse d'une des propriétés suivantes : $(\mathcal{P}_1)$, si d est un éloignement de x et si $d_1 \leq d$, alors d_1 est un éloignement de x; $(\mathcal{P}_2)$, si d est un éloignement de x, alors les éléments x, d sont disjoints, [c'est-à-dire que $x \cap d = 0$]; $(\mathcal{P}_3)$, si d est un éloignement de x, alors $\varphi(d)$ est de même un éloignement de x; $(\mathcal{P}_4)$, pour chaque $x \in S$ il existe un système complet D_x de ses éloignements tel que chaque $d \in D_x$ est fermé; $(\mathcal{P}_5)$, si d_1, d_2 sont deux éloignements de x, alors $d_1 \cup d_2$ est un éloignement de x; $(\mathcal{P}_6)$, si d_0 est un éloignement de x et D_x est un système complet d'éloignements de x et si D_x^* est le système de tous les $d \in D_x$ pour lesquels $d_0 \leq d$, alors D_x^* est un système complet d'éloignements de x.

Les théorèmes suivants sont alors valables : *Si φ est une* **M**-*tgie, φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_1)$. — Si φ est une* **I**-*tgie, φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_2)$. — Si φ est une* **U**-*tgie, φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_3)$. — Si φ est une* **IU**-*tgie, φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_4)$; la validité de ces deux axiomes* **I**, **U** *est essentielle. — Si φ est une* **A**-*tgie et* S *un lattice distributif, φ jouit des propriétés $(\mathcal{P}_5)$ et $(\mathcal{P}_6)$; si* S *n'est pas distributif, φ ne doit avoir aucune des propriétés $(\mathcal{P}_5)$ et $(\mathcal{P}_6)$.*

Dans les lattices complémentaires modulaires, des théorèmes inverses sont valables : *Si φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_1)$, alors φ est une* **M**-*tgie. — Si φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_2)$, alors φ est une* **I**-*tgie. — Si φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_3)$, alors pour chaque $x \in S$ la condition $\varphi\varphi(x) \leq \varphi(x)$ [axiome* **U** *affaibli] est remplie; si φ est toutefois une* **I**-*tgie et, de plus, jouit de la propriété $(\mathcal{P}_3)$, alors φ est une* **U**-*tgie. — Si φ jouit de la propriété $(\mathcal{P}_5)$ ou $(\mathcal{P}_6)$, alors, pour chaque couple $x_1 \in S$, $x_2 \in S$, la condition $\varphi(x_1 \cup x_2) \leq \varphi(x_1) \cup \varphi(x_2)$ [axiome* **A** *affaibli] est remplie; si toutefois φ est une* **M**-*tgie et, de plus, jouit de la propriété $(\mathcal{P}_5)$ ou $(\mathcal{P}_6)$, alors φ est une* **A**-*tgie.* — Pour les lattices non complémentaires ou non modulaires, les théorèmes précédents peuvent ne plus être valables.

3. La notion d'éléments fermés mène à d'autres théorèmes dont le suivant est le plus important : *La théorie des* **IMU**-*tgies peut être fondée sur la notion de système d'éléments fermés,* F, *soumis aux trois axiomes suivants : $(\mathcal{F}_1)$: Pour chaque $x \in S$ il existe au moins un $f \in F$ pour lequel $x \leq f$. — $(\mathcal{F}_2)$: Si $F(x)$ désigne un système de tous ces $f \in F$ pour lesquels $x \leq f$, alors la borne inférieure $\bigwedge_x f$ de l'ensemble $F(x)$ existe. — $(\mathcal{F}_3)$: Pour chaque $x \in S$ on a $\bigwedge_x f \in F(x)$. — Si le système* F *satisfait de plus à l'axiome $(\mathcal{F}_4)$: $f_1 \in F, f_2 \in F \Rightarrow f_1 \cup f_2 \in F$,*

alors nous obtenons le fondement de la théorie des **AIU**-*tgies. Dans le cas général, la notion d'éléments fermés n'est pas suffisante pour fonder la théorie des tgies.*

Outre les théorèmes mentionnés ci-dessus, j'en ai déduit beaucoup d'autres qui se rapportent d'une part aux caractères des éléments des lattices topologiques, d'autre part aux **D**-tgies et aux systèmes des tgies dans un lattice donné S et enfin à la relativisation d'une tgie dans les sous-lattices d'un lattice S.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarque sur certaines équations intégrales singulières résolubles par le calcul symbolique.* Note [1] de M. **Maurice Parodi**, transmise par M. Henri Villat.

On sait que si l'on considère l'équation intégrale de Volterra du type

$$\int_0^y k(y-\tau)f(\tau)\,d\tau = g(y), \tag{1}$$

la solution $f(y)$ de cette équation peut s'exprimer en fonction de celle, $f_1(y)$, de l'équation obtenue en remplaçant au second membre $g(y)$ par l'unité, par la relation [2]

$$f(y) = \frac{d}{dy}\int_0^y f_1(y-\tau)\,g(\tau)\,d\tau. \tag{2}$$

Nous avons d'autre part signalé [3] que le calcul symbolique se prêtait à la résolution d'équations intégrales singulières de la forme

$$\int_0^\infty k(x, y)f(x)\,dx = g(y) \tag{3}$$

quand le noyau a une image, prise par rapport à y, du type

$$\psi(p)^{\nu+1}e^{-x\psi^{\mu}(p)}. \tag{4}$$

Nous nous proposons de montrer que si $f(y)$ est une solution de (3) et $f_1(y)$ celle de cette même équation où $g(y)$ est remplacé par l'unité, il existe entre $f(y)$ et $f_1(y)$ une relation analogue à (2).

Posons $g(y) \supset \theta(p)$ et faisons sur les deux membres de (3) une transformation de Carson relative à la variable y; il vient, en posant $\varphi(p) \subset f(x)$,

$$\psi(p)^{\nu+1-\mu}\varphi[\psi(p)^{\mu}] = \theta(p). \tag{5}$$

Remplaçons maintenant $g(y)$ par l'unité dans (3), et soit $\varphi_1(p)$ l'image de la

---

(1) Séance du 1er septembre 1947.

(2) M. Parodi, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 523.

(3) *Bull. Sci. Math.*, **69**, 1945, p. 174.

solution $f_1(y)$ correspondante, nous obtenons

(6) $$\psi(p)^{\nu+1-\mu}\varphi_1[\psi(p)^\mu]=1.$$

De (5) et (6), on tire

(7) $$\varphi[\psi(p)^\mu]=\theta(p)\varphi_1[\psi(p)^\mu].$$

Posons $\psi(p)^\mu=q$, d'où nous déduisons $p=\rho(q)$, (7) devient

(8) $$\varphi(q)=\varphi_1(q)\,\theta[\rho(q)]=\frac{1}{q}q\,\varphi_1(q)\,\theta[\rho(q)].$$

Or, on sait calculer l'original $f_\rho(y)$ de $\theta[\rho(q)]$ en fonction de celui, $g(y)$, de $\theta(q)$; on a (1)

$$f_\rho(y)=\int_0^\infty H(y,z)\,g(z)\,dz,$$

où $H(y, z)$ a pour image $\rho(q)\,e^{-z\rho(q)}$.

De (8), on tire ainsi

(9) $$f(y)=\frac{d}{dy}\int_0^y f_1(y-\tau)\,f_\rho(\tau)\,d\tau$$

ou encore,

$$f(y)=\frac{d}{dy}\int_0^y f_1(y-\tau)\,d\tau\int_0^\infty g(z)\,H(y,z)\,dz,$$

relations qui sont bien analogues à (2).

CINÉMATIQUE. — *Mouvements à deux paramètres : extension de la formule de Savary*. Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Jean Chazy.

Un trièdre de sommet A, défini par des vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ rectangulaires, caractérise un solide S_2 en mouvement par rapport à un solide S_1, sa position dépendant de deux paramètres α, β. Pour tout point P de S, on a

$$\vec{P}=\vec{A}+x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k},\qquad d\vec{A}=\vec{V}_1\,d\alpha+\vec{V}_2\,d\beta,$$

(1) $$d\vec{P}=d\vec{A}+d\vec{\omega}\wedge\overrightarrow{AP},\qquad d\vec{\omega}=\vec{\Omega}_1\,d\alpha+\vec{\Omega}_2\,d\beta.$$

On sait que le déplacement de la position α, β à la position $\alpha+d\alpha$, $\beta+d\beta$ peut être une rotation, pourvu que

(2) $$H\,d\alpha^2+2K\,d\alpha\,d\beta+L\,d\beta^2=0,\quad H=\vec{V}_1.\vec{\Omega}_1,\quad 2K=\vec{V}_1.\vec{\Omega}_2+\vec{V}_2.\vec{\Omega}_1,\quad L=\vec{V}_2.\vec{\Omega}_2.$$

Il existe donc deux rotations possibles, autour d'axes D, D'

$$\delta\vec{\omega}=\delta p\,\vec{i}+\delta q\,\vec{j}+\delta r\,\vec{k},\qquad \delta'\vec{\omega}=\delta' p\,\vec{i}+\delta' q\,\vec{j}+\delta' r\,\vec{k};$$

les symboles de différentiation δ, δ' sont déterminés à partir de $d\alpha$, $d\beta$ par

(3) $$\begin{cases} d\alpha=\delta\alpha+\delta'\alpha, & \delta\beta=\mu\,\delta\alpha,\\ d\beta=\delta\beta+\delta'\beta, & \delta'\beta=\mu'\delta'\alpha,\end{cases}$$

où μ et μ' sont les valeurs du rapport $d\beta/d\alpha$ définies par l'équation (2). Nous supposerons $\mu' \neq \mu$, de sorte que nous pourrons faire varier indépendamment $\delta\alpha$, $\delta'\alpha$ au lieu de $d\alpha$ et $d\beta$. Soit PII' la droite passant par P, et s'appuyant sur D, D'. On peut écrire la formule (1)

$$d\overrightarrow{\mathrm{P}} = \delta\vec{\omega} \wedge \overrightarrow{\mathrm{IP}} + \delta'\vec{\omega} \wedge \overrightarrow{\mathrm{I'P}},$$

forme qui contient le théorème de Mannheim. D'autre part le théorème sur la composition des vitesses s'étend sans peine, et pour des points P_1, P_2, lieux dans S_1, S_2 du point coïncidant P, on a

$$(4)\qquad \overrightarrow{d\mathrm{P}_2} - \overrightarrow{d\mathrm{P}_1} = \delta\vec{\omega} \wedge \overrightarrow{\mathrm{IP}} + \delta'\vec{\omega} \wedge \overrightarrow{\mathrm{I'P}}.$$

Pour déterminer alors l'indicatrice d'une surface Σ_1 enveloppe de Σ_2 entraînée par S_2, nous pouvons utiliser les raisonnements et certaines formules d'une Note précédente [1]. $\vec{m}$ étant le vecteur unitaire normal commun à Σ_1 et Σ_2 pour la position considérée, posons

$$h\vec{m} = \overrightarrow{\mathrm{IP}}, \qquad h'\vec{m} = \overrightarrow{\mathrm{I'P}}.$$

On a alors

$$\delta\sigma = \left(1 - \frac{h}{\mathrm{IC}}\right)\vec{\tau}.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}, \qquad \delta\sigma' = \left(1 - \frac{h}{\mathrm{IC'}}\right)\vec{\tau}'.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}},$$

$$\delta'\sigma = \left(1 - \frac{h'}{\mathrm{I'C}}\right)\vec{\tau}.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}, \qquad \delta'\sigma' = \left(1 - \frac{h'}{\mathrm{I'C'}}\right)\vec{\tau}'.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}},$$

où $\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}$ représente la variation élémentaire de I pour la rotation $\delta\vec{\omega}$ autour de D. On en déduit

$$d\sigma = \vec{\tau}.\left[\left(1 - \frac{h}{\mathrm{IC}}\right)\overrightarrow{\delta\mathrm{I}} + \left(1 - \frac{h'}{\mathrm{I'C}}\right)\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}\right],$$

$$d\sigma' = \vec{\tau}'.\left[\left(1 - \frac{h}{\mathrm{IC'}}\right)\overrightarrow{\delta\mathrm{I}} + \left(1 - \frac{h'}{\mathrm{I'C'}}\right)\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}\right].$$

L'application de la formule (4) fournit une relation de la forme

$$h(\mathrm{A}\,\delta\alpha + \mathrm{B}\,\delta\beta) + h'(\mathrm{A'}\,\delta'\alpha + \mathrm{B'}\,\delta'\beta) = 0.$$

Le deuxième groupe de formules (3) montre que l'équation

$$h(\mathrm{A} + \mathrm{B}\mu)\,\delta\alpha + h'(\mathrm{A'} + \mathrm{B'}\mu')\,\delta'\alpha = 0$$

doit avoir lieu quels que soient $\delta\alpha$, $\delta'\alpha$; donc les coefficients de h et h' sont nuls. h et h' disparaissent des calculs comme en géométrie plane :

$$\vec{\tau}_2\frac{\vec{\tau}_2.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}}{\mathrm{IC}_2} + \vec{\tau}'_2\frac{\vec{\tau}'_2.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}}{\mathrm{IC}'_2} - \vec{\tau}_1\frac{\vec{\tau}_1.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}}{\mathrm{IC}_1} - \vec{\tau}'_1\frac{\vec{\tau}'_1.\overrightarrow{\delta\mathrm{I}}}{\mathrm{IC}'_1} = \vec{m} \wedge \delta\vec{\omega},$$

$$\vec{\tau}_2\frac{\vec{\tau}_2.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}}{\mathrm{I'C}_2} + \vec{\tau}'_2\frac{\vec{\tau}'_2.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}}{\mathrm{I'C}'_2} - \vec{\tau}_1\frac{\vec{\tau}_1.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}}{\mathrm{I'C}_1} - \vec{\tau}'_1\frac{\vec{\tau}'_1.\overrightarrow{\delta'\mathrm{I'}}}{\mathrm{I'C}'_1} = \vec{m} \wedge \delta'\vec{\omega}.$$

---

(1) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1542.

Telles sont, sous forme condensée, les formules cherchées. Chacune d'elles fournit deux relations scalaires seulement, car tous les vecteurs sont perpendiculaires à la normale commune. Nous avons quatre relations qui doivent se réduire à trois, car la détermination de l'indicatrice inconnue ne dépend que de trois paramètres.

Le calcul de δI est assez pénible :

$$\overrightarrow{\delta I} = \left(\frac{\overrightarrow{\partial I}}{\partial \alpha} + \frac{\overrightarrow{\partial I}}{\partial \beta}\mu\right)\delta\alpha, \qquad \overrightarrow{\delta' I'} = \left(\frac{\overrightarrow{\partial I'}}{\partial \alpha} + \frac{\overrightarrow{\partial I'}}{\partial \beta}\mu'\right)\delta'\alpha,$$

$$\overrightarrow{PI} = \frac{\overrightarrow{\Omega_2}.\left(\overrightarrow{V_1} + \mu\overrightarrow{V_2}\right) - \left(\overrightarrow{AP}, \overrightarrow{\Omega_1}, \overrightarrow{\Omega_2}\right)}{\left(\overrightarrow{U_1} \wedge \overrightarrow{U_2}\right).\left(\overrightarrow{\Omega_1} \wedge \overrightarrow{\Omega_2}\right)}\overrightarrow{U_1} \wedge \overrightarrow{U_2}, \qquad \overrightarrow{U_1} = \overrightarrow{V_1} + \overrightarrow{\Omega_1} \wedge \overrightarrow{AP},$$

$$\overrightarrow{PI'} = \frac{\overrightarrow{\Omega_2}.\left(\overrightarrow{V_1} + \mu'\overrightarrow{V_2}\right) - \left(\overrightarrow{AP}, \overrightarrow{\Omega_1}, \overrightarrow{\Omega_2}\right)}{\left(\overrightarrow{U_1} \wedge \overrightarrow{U_2}\right).\left(\overrightarrow{\Omega_1} \wedge \overrightarrow{\Omega_2}\right)}\overrightarrow{U_1} \wedge \overrightarrow{U_2}, \qquad \overrightarrow{U_2} = \overrightarrow{V_2} + \overrightarrow{\Omega_2} \wedge \overrightarrow{AP}.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la possibilité des mouvements irrotationnels d'un fluide visqueux incompressible.* Note de M. **Ion Cârstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

1. La possibilité des mouvements irrotationnels d'un fluide visqueux incompressible a fait l'objet d'importantes recherches, notamment de M. G. Hamel [1]. Comment se pose la question ?

Considérons les équations de mouvement d'un tel fluide par rapport à un système d'axes fixes $Oxyz$, et supposons les forces de masses conservatives ; on a

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial x} + \nu\,\Delta u, \ldots, \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \tag{2}$$

Est-il possible d'avoir $\overrightarrow{V} = \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\varphi$? La réponse est affirmative et les trois équations (1) se réduisent à une équation identique à celle de Bernoulli. Mais, faut-il en conclure que le potentiel φ existe à n'importe quel instant ? En d'autres termes, l'existence d'un potentiel à l'instant t_0 entraîne-t-elle l'existence d'un potentiel à tout moment ultérieur ? On est en présence d'un problème très ardu, dont l'importance a déjà été soulignée par M. H. Jeffries [2], qui a obtenu à ce sujet une formule essentielle. Dans une Note antérieure [3] nous avons donné les formules faisant connaître, dans un tel fluide, la distribution

(1) *Zeitschrift für angew. Mathematik und Mechanik*, **21**, 1941, pp. 129-139.
(2) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 1928, p. 477.
(3) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 1096.

des tourbillons, à chaque instant; on a

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \xi=\left\{\xi_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left[\Delta\xi\frac{D(y,z)}{D(b,c)}+\ldots\right]dt\right\}\frac{\partial x}{\partial a}+\left\{\eta_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left[\Delta\xi\frac{D(y,z)}{D(c,a)}+\ldots\right]dt\right\}\frac{\partial x}{\partial b} \\ \qquad+\left\{\zeta_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left[\Delta\xi\frac{D(y,z)}{D(a,b)}+\ldots\right]dt\right\}\frac{\partial x}{\partial c}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

2. Nous voulons donner maintenant des formules analogues, pour les vitesses. Des équations (1), on peut tirer, faisant usage d'un procédé dû à Weber les équations ([4]),

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} u\frac{\partial x}{\partial a}+v\frac{\partial y}{\partial a}+w\frac{\partial z}{\partial a}-u_0=\frac{\partial\chi}{\partial a}+\nu\int_{t_0}^{t}\left(\Delta u\frac{\partial x}{\partial a}+\Delta v\frac{\partial y}{\partial a}+\Delta w\frac{\partial z}{\partial a}\right)dt, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

avec

$$\chi=\int_{t_0}^{t}\left(Q+\frac{1}{2}V^2\right)dt.$$

En résolvant par rapport à (u, v, w), on aura

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} u-\frac{\partial\chi}{\partial x}=\left[u_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left(\Delta u\frac{\partial x}{\partial a}+\Delta v\frac{\partial y}{\partial a}+\Delta w\frac{\partial z}{\partial a}\right)dt\right]\frac{D(y,z)}{D(b,c)} \\ \qquad+\left[v_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left(\Delta u\frac{\partial x}{\partial b}+\ldots\right)dt\right]\frac{D(y,z)}{D(c,a)} \\ \qquad+\left[w_0+\nu\int_{t_0}^{t}\left(\Delta u\frac{\partial x}{\partial c}+\ldots\right)dt\right]\frac{D(y,z)}{D(a,b)}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

Ces formules précisent de quelle manière le mouvement ultérieur du fluide s'écarte d'un mouvement potentiel, dans l'hypothèse de l'existence d'un potentiel initial pour les vitesses.

3. Pour compléter les équations (5), on peut obtenir au moyen des équations (1) et (2), une relation permettant de déterminer la pression p. Elle est identique, chose remarquable, à celle donnée par L. Lichtenstein ([5]), dans le cas d'un fluide parfait. Suivant la méthode de Lichtenstein, dérivons les équations (1) respectivement par rapport à x, y et z et ajoutons-les. En tenant compte de l'équation de continuité (2), on obtient

$$(6)\quad \Delta\left(\frac{p}{\rho}-U\right)=-\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2+2\left(\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial y}\right)\right],$$

([4]) I. Cârstoiu, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 534.

([5]) *Grundlagen der Hydromechanik*, 1929, pp. 409-411.

qui peut s'écrire encore

$$\Delta\left(\frac{p}{\rho}-\mathrm{U}\right)=2\left[\frac{\mathrm{D}(u, v)}{\mathrm{D}(x, y)}+\frac{\mathrm{D}(u, w)}{\mathrm{D}(x, z)}+\frac{\mathrm{D}(v, w)}{\mathrm{D}(y, z)}\right]. \tag{6'}$$

En y supposant $\mathrm{U}\equiv 0$, on voit que (comme pour un fluide parfait), si le mouvement est irrotationnel, la pression est une fonction sousharmonique.

ÉLASTICITÉ. — *Sur les petites déformations des milieux doués de frottement interne*. Note de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous considérons les petites déformations monotones (c'est-à-dire évoluant toujours dans le même sens) d'une terre supposée isotrope ou quasi isotrope dans son état initial. On peut, entre les 3 déformations principales e_1, e_2, e_3 et les 3 contraintes principales n_1, n_2, n_3 (plus exactement les 3 éléments principaux du tenseur variation des contraintes), poser 3 relations linéaires et homogènes. Mais on doit admettre que le coefficient d'influence d'une contrainte principale sur une déformation principale dépend du signe de cette contrainte; cette dépendance traduit l'irréversibilité due au frottement interne.

a. Si les 3 contraintes principales sont du même signe, les 3 relations ne contiennent que 2 coefficients distincts et coïncident avec celles d'un milieu parfaitement élastique. En gros on peut admettre qu'il en est ainsi lorsqu'on calcule le tassement définitif sous une fondation, car le calcul fait dans cette hypothèse montre que s'il existe des contraintes de traction elles restent d'importance faible vis-à-vis des pressions.

b. Si les 3 contraintes principales ne sont pas de même signe, les 3 relations contiennent 4 coefficients distincts. Ainsi, pour $n_1>0$, n_2 et $n_3<0$ (les contraintes positives étant les pressions), on aura

$$e_1=-\frac{n_1}{\mathrm{E}}+\frac{\nu'}{e'}(n_2+n_3),$$

$$e_2=-\frac{n_2}{\mathrm{E}'}+\frac{\nu}{\mathrm{E}}n_1+\frac{\nu'}{\mathrm{E}'}n_3,$$

$$e_3=-\frac{n_3}{\mathrm{E}'}+\frac{\nu}{\mathrm{E}}n_1+\frac{\nu'}{\mathrm{E}'}n_2.$$

E, module de tassement; ν, coefficient de Poisson correspondant; E$'$, module de gonflement; ν', coefficient de Poisson correspondant.

On a $\mathrm{E}'\geqq\mathrm{E}$, avec les deux cas limites suivants :

$\mathrm{E}'=\mathrm{E}$ (et $\nu'=\nu$), milieu parfaitement élastique; E$'$ infini, milieu parfaitement inélastique.

Ce cas *b* se présente dans l'équilibre d'une terre autour d'une cavité sur le pourtour de laquelle s'exerce une pression normale uniforme. A l'aide des relations précédentes, on détermine aisément contraintes et déplacements autour d'une cavité cylindrique circulaire (souterrains, puits).

Le cas b se présente également dans la déformation immédiate, sous l'action d'une charge, d'une terre saturée d'eau (tassement immédiat sous une fondation en terrain argileux). Si l'on néglige la compressibilité de l'eau et la compressibilité propre des grains vis-à-vis de celle de leur assemblage, la déformation immédiate se fait à volume constant, et par conséquent n_1, n_2, n_3 ne peuvent pas être de même signe. Étudiant ce problème, nous avons établi les points suivants :

1° Pour un milieu parfaitement élastique, homogène ou non, de coefficients ν et E en un point M, contraintes et déplacements immédiats seraient les mêmes que si le milieu était sec et avait au point M pour coefficients

$$\nu_0 = 0,5, \qquad E_0 = \frac{3}{2}\,\frac{E}{1+\nu}.$$

Pression de l'eau : $q = 1/3\,(n_1 + n_2 + n_3)$;

2° Pour un milieu parfaitement inélastique, les déplacements immédiats seraient nuls. Pression de l'eau : $q = n_1 > n_2 > n_3$;

3° Dans un problème de tranches planes, pour un milieu homogène ou non, de coefficients ν, E, ν', E' en un point M, contraintes et déplacements immédiats sont les mêmes que si le milieu était parfaitement élastique et avait pour coefficients en M,

$$\nu_0 = 0,5, \qquad E_0 = \frac{3}{4}\left(\frac{E}{1+\nu} + \frac{E'}{1+\nu'}\right).$$

Pression de l'eau :

$$q = \frac{E(1+\nu')n_2 + E'(1+\nu)n_1}{E(1+\nu') + E'(1+\nu)} \qquad (n_1 > n_2).$$

ÉLASTICITÉ ET RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Considérations statistiques relatives à la sécurité des constructions*. Note [1] de M. **Robert Lévi**, présentée par M. Albert Caquot.

En examinant le contenu de la notion de sécurité, en matière de construction, on en vient à définir l'insécurité par la probabilité de ruine de l'ouvrage considéré. Cette ruine qui peut se produire dès sa première utilisation ou dans un long délai est nécessairement la conséquence de la ruine d'un quelconque de ses éléments.

Pour chacun d'eux, on peut dire que la stabilité et la ruine se différencient par le sens d'une inégalité $\mathcal{F} \gtrless 0$ dans laquelle interviennent un grand nombre de variables; les unes sont l'abscisse d'une section courante et le temps; les autres, qui caractérisent les sollicitations de l'ouvrage, l'état des contraintes au sein du matériau et certaines données physiques propres au matériau sont des variables aléatoires.

---

[1] Séance du 13 octobre 1947.

L'étude de la probabilité de ruine est commandée par le fait que cette quantité est rendue extrêmement faible grâce aux précautions qui sont prises normalement et qui sont parfois excessives.

Si $\mathcal{F}$ ne dépend que d'une variable aléatoire y, on peut caractériser par une valeur critique y_c de cette variable, la racine la plus probable de l'équation $\mathcal{F}(y) = 0$. A la variable y on associera une variable λ satisfaisant à la loi de Laplace-Gauss et possédant la même probabilité cumulative

$$\eta = \int_{\lambda}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} dx = \int_{y}^{+\infty} \varphi(x)\, dx \quad \text{ou} \quad \int_{-\infty}^{y} \varphi(x)\, dx.$$

$\varphi(x)\, dx$ définissant la probabilité de y afférente à l'intervalle x, $x + dx$.

La probabilité de ruine est égale à la valeur η_c de cette intégrale pour $y = y_c$. Or, cette probabilité possède l'approximation suivante :

$$\eta_c = \frac{e^{-\lambda_c^2}}{\left(2\lambda_c + \frac{1}{\lambda_c} + \ldots\right)\sqrt{\pi}} \approx \frac{e^{-\lambda_c^2}}{2\lambda_c\sqrt{\pi}}.$$

Par suite de la rapidité avec laquelle décroît l'exponentielle, λ_c varie très peu quand η varie dans l'ordre de grandeur dans lequel il est légitime de se tenir. Par exemple λ_c passe de 3,361 à 3,676 quand η_c passe de 10^{-6} à 10^{-7}. Si l'on cherche une probabilité de ruine inférieure à 10^{-6} et si l'on veut se couvrir d'une erreur de moitié dans son appréciation, il est suffisant d'attribuer à λ_c la valeur 3,45.

D'autre part la loi de dispersion de y n'est à considérer que dans l'intervalle qui suit immédiatement cette valeur.

Si la fonction $\mathcal{F}$ dépend du temps d'une manière non aléatoire, on doit prendre pour λ_c la racine la plus probable de $\mathcal{F} = 0$ dans tout le délai de service prévu.

Si $\mathcal{F}$ se met sous la forme $y_1 - y_2$, y_1 et y_2 étant des variables aléatoires indépendantes, et si nous substituons à celles-ci les fonctions λ_1 et λ_2, on observe, qu'étant donnée la rapide variation relative de la probabilité, il faut prendre pour λ_c, le minimum de $\sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}$. Ceci définit les conditions dans lesquelles la ruine est la plus probable.

Le calcul est très simple si l'on suppose que le logarithme de la contrainte effective P suit la loi de Gauss et qu'il en est de même pour la contrainte R qui entraîne la ruine. On a alors :

$$\lambda_c = \frac{\log R_0 - \log P_0}{\sqrt{\eta(\alpha^2 + \beta^2)}},$$

où P_0 et R_0 représentent les valeurs moyennes de P et R, et α et β l'écart moyen de leur logarithme.

Cette formule mesure l'intérêt, quand on cherche à relever les taux de

travail, η_r et par conséquent λ_e étant limités à une valeur raisonnable, de réduire la dispersion des contraintes effectives et celle des caractéristiques du matériau.

ÉLASTICITÉ ET RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *L'essai de fatigue sous charge progressive*. Note (¹) de M. **Marcel Prot**, présentée par M. Albert Caquot.

Les essais de fatigue, aujourd'hui classiques, se font en appliquant à l'éprouvette essayée une charge constante, charge qui produit un système de contrainte variant au cours de chaque cycle, mais dont l'amplitude maximum reste constante pendant toute la durée de l'essai. En portant, pour chaque éprouvette rompue, en ordonnée la contrainte maximum appliquée à cette éprouvette et en abscisse le nombre de cycles qu'elle a supportés avant de se rompre, on obtient une courbe d'allure hyperbolique dont l'asymptote définit la limite de fatigue ou limite d'endurance du matériau essayé.

Des considérations théoriques, vérifiées par l'expérience, nous ont montré que si l'on fatigue l'éprouvette sous une charge non plus constante, mais croissant proportionnellement au temps et telle que la contrainte maximum produite dans l'éprouvette au cours de chaque cycle soit de la forme $P = \alpha t$, α étant constant pour l'essai d'une éprouvette, mais variant d'une éprouvette à une autre, et que si l'on construit une courbe en portant en ordonnée, pour chaque éprouvette, la contrainte P_r réalisée au moment de la rupture et en abscisse la racine carrée du coefficient α de croissance de la charge, on obtient approximativement une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées détermine la limite de fatigue du matériau essayé. Cette détermination est plus rapide et plus précise que la détermination habituelle, sous charge constante.

ASTROPHYSIQUE. — *Longueurs d'onde effectives stéréoscopiques de quarante-huit galaxies de l'amas de* Coma Berenices. Note (¹) de M. **Jean Rösch**, présentée par M. Bernard Lyot.

J'ai indiqué par ailleurs (²) l'intérêt qu'il y aurait à essayer de tirer parti de la précision des déterminations stéréoscopiques de longueurs d'onde effectives, notamment pour les objets diffus, pour mettre en évidence, sur une large échelle, le déplacement vers le rouge du spectre des galaxies. Il convenait de s'assurer, en premier lieu, de la cohérence des mesures répétées sur un même objet, ce qui

(¹) Séance du 13 octobre 1947.

(¹) Séance du 13 octobre 1947.

(²) *Thèse*, Paris, 1943.

devait donner, par la même occasion, une idée de l'étendue du domaine dans lequel se placent les longueurs d'onde effectives des diverses galaxies.

J'ai réuni ici les résultats des mesures de trois clichés pris dans les conditions suivantes, sur l'amas de *Coma Berenices* ($\alpha = 12^h 56$, $\delta = +28°$)

Cliché A. — Équatorial photographique de la Carte du Ciel (Bordeaux); prisme de plaque en flint, angle 11°, dispersion moyenne 1400 Å/mm; plaque orthochromatique (*Lumichrome*), pose $2 \times 3^h 45$.

Cliché B. — Télescope de 80cm de l'Observatoire de Haute-Provence; prisme de plaque composé à champ normal, dispersion moyenne 1000 Å/mm; plaque non orthochromatisée (*Superfulgur*), pose $2 \times 1^h 20$.

Cliché C. — Comme B, mais pose 2×2^h.

Quarante-huit galaxies ont été mesurées à la fois sur les clichés A et C et trente-sept d'entre elles l'ont été également sur le cliché B. Les clichés ayant été pris sans étalonnage, il ne s'agit que de mesures différentielles, suffisantes pour l'étude envisagée ici. Pour chaque cliché, les lectures au stéréoscope ont été rapportées à la valeur moyenne pour l'ensemble des galaxies mesurées prise comme zéro, puis transformées en angströms. Les graphiques ci-dessous qui

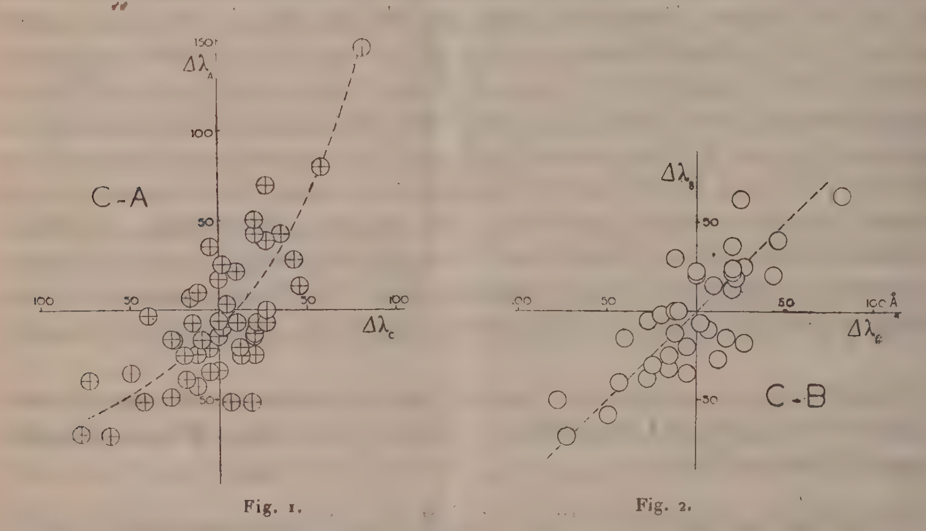


Fig. 1. Fig. 2.

donnent, pour chaque galaxie, les quantités ainsi trouvées, $\Delta\lambda_A$ ou $\Delta\lambda_B$, en fonction de $\Delta\lambda_C$, appellent les remarques suivantes :

1° Les points dont les abscisses sont les mesures de C et les ordonnées les mesures de B, se répartissent autour de la première bissectrice avec un écart quadratique moyen de ± 15 Å, dans un intervalle total de 150 Å environ. La comparaison C-A, au contraire, donne, avec une dispersion du même ordre, une courbe s'étendant en ordonnées sur 220 Å; il n'y a rien de surprenant à ce que les longueurs d'onde effectives obtenues avec une émulsion orthochromatique, dont le domaine spectral de sensibilité est plus étendu, s'échelonnent

dans un intervalle plus grand. Il semble difficile de ne pas reconnaître, d'après ces graphiques, que les mesures ont au moins une signification physique.

2° L'étendue du domaine dans lequel s'échelonnent les valeurs trouvées pour les diverses galaxies peut traduire, soit une différence réelle de couleur entre ces objets, soit un effet photographique. Si l'on classe, à l'estime, ces galaxies en quatre groupes par densités croissantes des images, on trouve qu'en moyenne, les plus denses sont les plus rouges; on pourrait donc penser à l'effet improprement appelé *effet Purkinje photographique;* mais en fait, la différence entre les moyennes des groupes extrêmes n'atteint pas le tiers de l'étalement total, les groupes empiètent largement les uns sur les autres et les densités de la plus bleue (Wolf 340) et des plus rouges (Wolf 306 et 308) sont moyennes et peu différentes. Cet effet, qui peut être étudié sur des séries de poses croissantes sur une même plaque, semble donc fortement noyé dans un étalement réel des couleurs des divers objets. Il n'est même pas certain qu'il soit responsable des résultats trouvés, car les galaxies à noyau central important et relativement rouge, comme on le sait, pourraient précisément donner des images plus denses que celles qui sont moins condensées. D'ailleurs, les mesures photoélectriques d'indices de couleur faites par Stebbins et Whitford ([3]), sur une centaine de galaxies, s'étendent sur $0^m,7$ environ, du type F2 au type G8, ce qui correspond, en longueurs d'onde effectives sur plaques *non orthochromatiques*, à un intervalle de 100 à 150 Å selon les auteurs. De même, toujours sur plaques non orthochromatiques et par la méthode de la grille, Lindblad et Lundmark ([4]) ont trouvé, sur 18 galaxies, des valeurs extrêmes différant de 150 Å. Le résultat trouvé ici semble donc très normal.

3° J'ai montré ([5]) qu'on pouvait s'attendre à une augmentation de longueur d'onde effective de l'ordre de 40 Å pour un déplacement du spectre correspondant à une vitesse d'éloignement de 10000 km/sec, et j'ai précisé la méthode à employer pour s'affranchir des différences intrinsèques de *longueurs d'onde effectives au repos.* Les mesures rapportées ici montrent qu'il est indispensable, en effet, de tenir compte de ces différences et que la précision atteinte permet d'escompter la mise en évidence, par ce procédé, du déplacement vers le rouge.

THERMODYNAMIQUE. — *Remarques au sujet de l'équation d'état des fluides.* Note de M. **Dragolioub Milosavliévitch**, présentée par M. Aimé Cotton.

En dehors de van der Waals, un grand nombre de physiciens se sont occupés de la recherche de l'équation d'état des gaz et des liquides. Il faut

([3]) *Astrophysical Journal*, 86, 1937, p. 247.
([4]) *Astrophysical Journal*, 50, 1919, p. 376.
([5]) *Annales d'Astrophysique*, 7, 1944, pp. 10 et suiv.

particulièrement mentionner D. Berthelot (1903) et A. Wohl (1914). Les équations proposées se distinguent de celle de van der Waals en ce qu'elles partent d'hypothèses plus précises sur les forces moléculaires et sur le volume propre des molécules, de même que sur leurs variations en fonction de la température. On a ainsi poussé plus loin l'accord avec l'expérience en écrivant des équations d'état réduites appropriées. Ces prolongements permettent de réaliser, non pas un changement de point de vue, mais seulement une extension de la théorie de van der Waals.

En cherchant l'équation d'état de la matière, je suis parti d'hypothèses nouvelles, tout à fait différentes de celles de van der Waals.

1° L'équation d'état contient, en dehors des grandeurs variables de pression p, de volume v et de température T, des grandeurs constantes qui ont une signification physique bien déterminée. Je les appelle les paramètres d'état thermique des corps, et ce sont : la constante des gaz parfaits r, la pression p_k, le volume v_k et la température T_k du point critique, de même que la pression $p_{k'}$, le volume $v_{k'}$ et la température $T_{k'}$ du point triple, où $v_{k'}$ a trois valeurs : une pour l'état solide, l'autre pour l'état liquide, et la troisième pour l'état gazeux.

2° Tous les termes de l'équation d'état sont sans dimension.

3° L'équation d'état n'est pas une équation algébrique comme celle de van der Waals; c'est une équation dans laquelle la fonction naturelle e^x joue le rôle principal.

En tenant compte des hypothèses exposées ci-dessus, nous avons trouvé pour le gaz carbonique (CO_2) et pour le cyclohexane (C_6H_{12}) que l'équation pour les états correspondant aux courbes de saturation s'écrit

$$\frac{rT}{pv} = e^{\left(1-\frac{pv}{rT}\right)\left[1+\frac{v_k}{v}\varphi(T)\right]} \tag{1}$$

ou bien

$$\frac{\ln\frac{rT}{pv}}{1-\frac{pv}{rT}} - 1 = \frac{v_k}{v}\varphi(T), \tag{2}$$

où ln désigne le logarithme naturel. Si l'on pose pour le liquide bouillant

$$u' = \frac{\ln\frac{rT}{pv'}}{1-\frac{pv'}{rT}} - 1 \tag{3}$$

(v' étant le volume du liquide bouillant), et pour la vapeur saturée

$$u'' = \frac{\ln\frac{rT}{pv''}}{1-\frac{pv''}{rT}} - 1 \tag{4}$$

(v'' étant le volume de la vapeur saturée), l'équation (2) donne

$$u' = \frac{v_k}{v'}\varphi(p, T) \quad \text{et} \quad u'' = \frac{v_k}{v''}\varphi(p, T),$$

d'où

$$(5) \qquad \frac{u'}{u''} = \frac{v''}{v'}.$$

La vérification des équations (2) et (5), d'après les valeurs expérimentales que l'on trouve dans les Tables pour p, v et T, donne des résultats satisfaisants.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la loi d'échange d'un corps dissous entre deux de ses solvants non miscibles mis en présence.* Note de M. **Adrien Mondiez**, présentée par M. Joseph Pérès.

D'après Berthelot et Jungfleisch, la répartition d'un corps entre deux de ses solvants non miscibles et mis en contact se fait de telle façon que ses concentrations finales y soient dans un rapport constant avec la température. Par conséquent, si ces concentrations finales sont C et c et si Γ et γ sont les solubilités, on peut écrire

$$(1) \qquad \frac{C}{c} = \frac{\Gamma}{\gamma} \quad \text{ou} \quad \frac{C}{\Gamma} - \frac{c}{\gamma} = 0.$$

Quand les concentrations ne satisfont pas cette dernière égalité (1), un échange de corps dissous se produit entre les deux solutions, et le poids dP qui passe de l'un à l'autre dans le temps $d\theta$ peut s'écrire

$$(2) \qquad dP = f\left(\frac{C}{\Gamma}, \frac{c}{\gamma}\right) d\theta,$$

où f doit s'annuler avec $(C/\Gamma) - (c/\gamma)$. Par analogie avec ce qui a été fait pour la chaleur, l'électricité, l'évaporation, etc., nous avons supposé que f était proportionnel à $(C/\Gamma) - (c/\gamma)$. Considérant en outre comme évident que f doit aussi être proportionnel à la surface de contact, nous avons été conduit à écrire la loi d'échange sous la forme

$$(3) \qquad dP = qS\left(\frac{C}{\Gamma} - \frac{c}{\gamma}\right) d\theta.$$

Si C et c, Γ et γ représentent des poids du corps dissous dans l'unité de volume des deux solvants, on a aussi, en supposant que c'est la solution C qui cède du corps dissous

$$(4) \qquad dP = -V\,dC = v\,dc.$$

Ces deux égalités permettent de calculer par une intégration facile C ou c en fonction du temps θ, aucun autre paramètre ne variant avec lui, mais toutes les dispositions étant prises pour qu'à chaque instant le corps dissous soit uniformément réparti dans chacun de ses solvants.

Pour vérifier la loi (3), nous avons utilisé une solution de nicotine dans de l'eau ammoniacale, prise dans l'atelier de dénicotinisation d'une Manufacture de Tabacs, mise en présence de pétrole, comme cela se fait dans l'échangeur Boquien où l'on sépare ainsi la nicotine de l'eau ammoniacale pour pouvoir la transformer ensuite en sulfate. Pour simplifier la formule, nous avons toujours réalisé l'égalité de V et v, ce qui donne en vertu de (4)

$$C + c = \text{const.} = A. \tag{5}$$

Nous avons enfin posé

$$\frac{1}{\Gamma} = \beta \quad \text{et} \quad \frac{1}{\Gamma} + \frac{1}{\gamma} = \delta, \tag{6}$$

ce qui nous a donné pour la concentration c dans le pétrole, l'égalité en logarithmes vulgaires

$$\log\left(A\frac{\beta}{\delta} - c\right) = \log\left(A\frac{\beta}{\delta} - c_0\right) - 0,434\,\delta q S\,\frac{\theta}{V}, \tag{7}$$

où c_0 était la valeur initiale de c.

La séparation des deux solvants se faisait naturellement grâce à leurs densités différentes. L'uniformité des concentrations a été obtenue dans l'appareil final par deux hélices montées sur l'axe vertical de la cuve, mues par un petit moteur et placées chacune dans un des deux liquides de façon à ne pas troubler la surface de séparation qui devait rester invariable.

Pour chacune des séries d'expériences entreprises, il a été alors possible de déterminer les paramètres $A(\beta/\delta)$ et $0,434\,\delta q S$, de telle façon que les écarts entre les valeurs de c calculées par (7) et mesurées n'ont jamais atteint 10 % des valeurs mesurées, malgré que chaque série ait comporté 18 prélèvements de pétrole échelonnés de diverses manières sur 4 jours en moyenne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude théorique de la distillation moléculaire par cycles.* Note [1] de M. **Pierre Laurent** et Mme **Marie-Jeanne Duhamel**, transmise par M. Paul Pascal.

La distillation moléculaire a pris ces dernières années une importance industrielle et de nombreuses études sont venues augmenter les connaissances de cette technique nouvelle.

Nous nous sommes proposé de trouver des bases, ou des compléments de bases théoriques à un certain nombre de résultats obtenus, notamment par Embree [2] et Hickmann [3].

En employant les notations habituelles, la distillabilité D d'un produit par

---

[1] Séance du 13 octobre 1947.

[2] *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1937, p. 975.

[3] *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1937, p. 968.

est donnée par l'équation de Langmuir

$$D = K \frac{PS}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{avec} \quad \log P = -\frac{\Delta H}{RT} + \beta,$$

où β est une constante pour un composé déterminé et loin du point critique.

Lors d'une distillation à la température T par cycles de durée constante θ, la quantité Q de produit qui distille est proportionnelle à : 1° la distillabilité D; 2° à la durée du cycle θ; 3° à la température T; 4° à la quantité de produit qui reste à distiller, donc le résidu du cycle précédent. Et l'on peut écrire

$$Q(T) = \theta D(T) \left[1 - \sum_{T_0}^{T-\Delta T} Q(T) \right],$$

la quantité initiale étant représentée par 1, et $\sum_{T_0}^{T-\Delta T} Q(T)$ représentant la somme des quantités distillées dans les cycles précédents, le cycle immédiatement antérieur étant effectué à la température $T - \Delta T$.

Si les intervalles de température sont assez petits, on peut admettre que Q(T) a pour limite la fonction continue

$$Q(T) = \theta D(T) \left[1 - \int_{T_0}^{T} Q(T)\, dT \right],$$

qui donne après résolution

$$Q(T) = \theta D(T)\, e^{-\int_{T_0}^{T} \theta D(T)\, dT},$$

et en explicitant les différents termes

$$Q(T) = \frac{k\theta e^{\beta} S e^{-\frac{\Delta H}{RT}}}{\sqrt{2\pi MRT}}\, e^{-k\theta \int_{T_0}^{T} \frac{e^{\beta} S e^{-\frac{\Delta H}{RT}}}{\sqrt{2\pi MRT}} dT}.$$

La courbe représentative de cette fonction Q(T) passe par un maximum dont l'abscisse $\mathfrak{T}$ est définie par l'équation non résolue

$$(1) \qquad \frac{\Delta H}{R\mathfrak{T}^2} - \frac{1}{2\mathfrak{T}} - \frac{k e^{\beta} S}{\sqrt{2\pi R}} \frac{e^{-\frac{\Delta H}{R\mathfrak{T}}}}{\sqrt{M\mathfrak{T}}} = 0.$$

L'examen de cette expression de la forme $f(\mathfrak{T}, \theta, M) = 0$ permet un certain nombre de conclusions intéressantes sur les variations de la température du maximum considérée successivement comme fonction de T_0, θ et M.

1° *Influence de la température initiale de la distillation.* — Sous sa forme actuelle, l'équation (1) montre que $\mathfrak{T}_0$ est indépendant de T_0, donc indépendant de la température à laquelle le premier cycle a été fait, ce qui avait été déterminé expérimentalement.

2° *Influence de la durée du cycle.* — Si l'on pose $\mathcal{T} = T_1 + \Delta T$, T_1 étant une température quelconque de l'intervalle de distillation effective, on a pratiquement ΔT petit devant T_1. L'équation (1) peut alors se mettre sous la forme

$$\mathcal{T} = \varphi - \psi \log\theta,$$

φ et ψ ne dépendent pas de θ. Si θ croît en progression géométrique, $\mathcal{T}$ doit donc décroître en progression arithmétique, fait également constaté lors d'expériences systématiques.

3° *Influence du poids moléculaire* (M). — Il avait été constaté que pour une série homologue de composés, tels que les acides gras (laurique et stéarique) (4) ou bien les colorants anthraquinoniques N, N' (diméthyl à diamile) (5), une différence de poids moléculaire d'un groupe éthylène augmentait $\mathcal{T}$ d'environ 9°. Cette coïncidence remarquable pour deux séries de composés si différents peut être également interprétée.

Avec les mêmes conventions que précédemment, on peut écrire l'équation (1) en explicitant le poids moléculaire M du composé qui distille

$$\mathcal{T} = X + Y \log M,$$

où pratiquement X et Y ne dépendent pas de M. Si l'on pose $\mathcal{T}_0 = X + Y \log M_0$, et que l'on donne à M des accroissements μ petits devant M_0 (ce qui est expérimentalement le cas), cette expression peut s'écrire en première approximation

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 + Y \frac{\mu}{M_0},$$

d'où il ressort clairement que $\mathcal{T}$ est une fonction linéaire du poids moléculaire du produit distillant.

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Contribution à la théorie électrostatique de la liaison hydrogène.* Note de Mlle **Pauline Maladière** et M. **Michel Magat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il y a quelques années, l'un d'entre nous a développé une théorie électrostatique de la liaison hydrogène (1) (2), théorie qui arrivait à expliquer, tout au moins en ce qui concerne les ordres de grandeur, la plupart des phénomènes connus à cette époque. Depuis, un certain nombre d'autres faits concernant la liaison hydrogène ont été établis, et il nous a paru intéressant de voir dans quelle mesure ceux-ci pouvaient être expliqués par la théorie électrostatique.

Considérons par exemple la variation de la polarisation des solutions d'alcool dans des solvants non polaires en fonction de la concentration en

---

(4) E. L. B. Gray et J. D. Cawlay, *J. Biol. Chem.*, 134, 1940, p. 397.

(5) K. C. D. Hickmann et E. L. B. Gray, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 801.

(1) E. Bauer et M. Magat, *J. de Phys.*, 8, 1938, p. 319.

(2) M. Magat, *Thèse*, 1936; Mecke, *Naturwissenschaften*, 27, 1939, p. 583.

alcool : à de faibles concentrations, la polarisation observée est plus faible que la somme des deux composantes; à de hautes concentrations, elle est plus élevée. D'après Prigogine et Mecke [3], cela résulte du fait que, aux faibles concentrations, les molécules s'associent deux par deux, les groupements OH étant antiparallèles, tandis qu'aux concentrations plus élevées, les molécules s'associent en formant une chaîne infinie.

Nous avons calculé l'énergie d'interaction entre deux molécules en supposant d'abord que les liaisons OH sont antiparallèles (position I), ensuite que la liaison OH de la molécule *b* se plaçait soit de façon que les liaisons $O-CH_3$ soient parallèles (position II_α), soit dans le prolongement du dipôle résultant, les deux molécules étant dans le même plan (position II_{β_1}) ou dans des plans formant 120° (position II_{β_2}). Nous avons étendu le calcul au cas de trois et de quatre molécules. Dans ce dernier cas, nous avons envisagé les positions suivantes : 1° 2 paires de molécules, chaque paire en position I, se trouvent soit dans le même plan (position $IV_{\alpha 1}$), soit dans deux plans parallèles (position $IV_{\alpha 2}$); 2° les quatre molécules forment une chaîne (IV_γ).

La distribution des charges a été évaluée de la manière suivante : elle devait donner des moments corrects, tant pour les moments des liaisons OH et $O-CH_3$ que pour toute la molécule. D'autre part, la liaison OH a été supposée être 42 % ionique [4]. On a obtenu ainsi les valeurs suivantes : charge de l'hydrogène : $0{,}42 \times e = 2{,}0.10^{-10}$ u. e. s.; charge du groupe CH_3 : $0{,}17 \times e = 0{,}8.10^{-10}$ u. e. s. Le centre des charges négatives C est distant du noyau d'oxygène de 0,2 Å, la direction de $O-C$ faisant un angle de 93° avec $O-CH_3$.

Le potentiel des forces de dispersion a été calculé d'après la formule de London

$$D = \frac{3}{4}\left[\frac{I\alpha^2}{r^6}\right] \text{el. v.};$$

il ne dépend pas de l'orientation des molécules. Il n'existe actuellement aucune formule simple permettant de calculer le potentiel de répulsion. Nous avons essayé la forme en b/r^n avec $b = 11{,}3 \times 10^{-10}$ erg Å^{16}, $n = 16$ [2]. La formule d'Eyring [5] donne la même valeur d'énergie répulsive à la distance d'équilibre des oxygènes (2,7 Å), si l'on admet que la liaison OH est 42 % ionique. Pour des distances supérieures, l'accord entre ces deux lois devient mauvais, tandis qu'il est meilleur entre la formule d'Eyring et la forme exponentielle ajustée à la distance d'équilibre.

---

(3) PRIGOGINE, *Contribution à l'étude spectroscopique dans l'infrarouge proche de la liaison hydrogène et la structure des solutions*, Thèse, Bruxelles, 1943.

(4) Pauling indique 39 %. Les calculs que nous avons effectués pour rendre compte des forces de répulsion d'après la théorie d'Eyring (6) nous ont conduits à la valeur adoptée.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3191.

La contribution des forces de polarisation a été calculée d'après la formule approchée

$$P = 2\frac{(\mu \cos\theta)^2 \alpha}{r^6}.$$

Les résultats de nos calculs sont donnés par le tableau suivant :

Énergies (ergs. 10^{13}). Positions...	I.	II_α.	II_{β_1}.	II_{β_2}.	IV_{α_1}.	IV_{α_2}.	IV_γ.
Électrostatique............	−2,3	−2,7	−2,76	−2,76	−5,8	−5,02	−8,97
Dispersion..................	−0,6	−0,6	−0,6	−0,6	−1,54	−1,66	−1,89
Répulsion....................	+0,9	+1,76	+1,76	+1,76	+1,8	+1,8	+5,28
Polarisation	−0,45	−0,44	−0,4	−0,4	−0,9	−0,9	−1,23
Total....................	−2,45	−1,98	−2	−2	−6,44	−5,78	−6,8

On voit que pour deux molécules, la position antiparallèle des dipôles correspond à l'énergie potentielle minimum. Mais dans le cas où l'on a des ensembles de trois ou quatre molécules, ce qui devient fréquent quand la concentration en alcool augmente, c'est la position en chaîne qui est la plus stable.

Nous croyons donc que la théorie électrostatique est parfaitement capable d'expliquer les faits observés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Construction d'un nouveau viscosimètre hélicoïdal pour l'étude des solutions étendues.* Note de M. **Robert Darmois**, présentée par M. Jean Cabannes.

Afin de réaliser différentes mesures viscosimétriques relatives sur les alginates de soude [1], nous avons construit précédemment plusieurs viscosimètres à écoulement et à niveaux superposés. Les différents modèles utilisés étaient spécialement conçus pour l'étude des solutions étendues. L'eau pure y présentait des temps d'écoulement de plusieurs minutes. Ces appareils, bien que très précis, ont néanmoins deux légers inconvénients : leur tube capillaire a la forme d'un siphon en S de hauteur 30^{cm} environ; ils sont donc très fragiles et nécessitent l'emploi d'un thermostat haut et encombrant; de plus, une partie du capillaire en S se trouve au-dessus de l'olive contenant le volume du liquide dont on détermine le temps d'écoulement; on peut alors objecter que, durant la mesure, le liquide contenu dans cette partie du capillaire est soumis à des pressions négatives et ne remplit plus les conditions d'un écoulement *à la Poiseuille*.

Pour parer à ces désavantages, nous avons imaginé un nouveau type d'appareil. Comme dans les modèles antérieurs, le capillaire s'adapte sur le

(1) R. Darmois, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 659.

réservoir par un rodage et descend jusqu'à 2^{mm} du fond environ, de manière à réduire à une valeur de 10^{cm^3} le volume de liquide nécessaire à la mesure. Ce capillaire a la forme d'une hélice circulaire d'axe vertical. L'olive dans laquelle on aspire le liquide à étudier est soudée immédiatement au-dessus de cette hélice. La forme ramassée de l'appareil permet de donner au capillaire une longueur plus grande tout en conservant une pression d'écoulement faible, puisque la distance verticale des niveaux du liquide dans le réservoir et dans l'olive reste inférieure à 15^{cm}. Il en résulte un écoulement capillaire relativement lent, même en donnant à la section intérieure de l'hélice un diamètre assez grand (de $0^{mm},5$ à $0^{mm},7$), afin d'éviter les risques d'obstruction de l'appareil.

Pour consolider l'appareil, on a soudé un pied horizontal au-dessus de l'olive, ce pied venant prendre appui librement sur le tube vertical du réservoir. L'ensemble est maintenu rigide par un fil de serrage.

Il a été construit sur ce modèle cinq nouveaux viscosimètres pour lesquels les temps d'écoulement de l'eau pure sont compris entre 30 secondes et 30 minutes.

Nous avons déjà utilisé ces appareils pour effectuer sur l'eau de la mer Méditerranée différentes mesures dont les résultats seront publiés prochainement.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur les effets chimiques de la décharge électrique.* Note [1] de M. **Charles Eyraud**, transmise par M. Paul Pascal.

Briner et ses collaborateurs [2] ont comparé les effets chimiques de la décharge électrique en courant continu et en courant alternatif à différentes fréquences (50 à 10^7 cycles/seconde). Disposant d'un générateur industriel de 300 watts, capable de fournir un courant parfaitement sinusoïdal dans la gamme de fréquences 2 à 20 mégacycles, il nous a paru utile d'étudier avec cet appareil les rendements de la synthèse de l'oxyde azotique, et de mettre en évidence le rôle de la fréquence sur le rendement énergétique et le rendement chimique. Il nous a paru préférable dans ce but de comparer les arcs de haute fréquence à l'arc continu, plutôt qu'à l'arc de basse fréquence, afin d'éviter les phénomènes liés aux pointes d'allumage. Nous avons toujours utilisé le régime de décharge à caractéristique descendante (arc), et non celui à caractéristique ascendante (effluve).

L'arc est établi entre électrodes de platine dont l'inaltérabilité évite la formation de points d'impact privilégiés. Nous avons préféré à la méthode oscillographique, toujours très délicate à réaliser correctement à ces fréquences, une méthode calorimétrique qui,

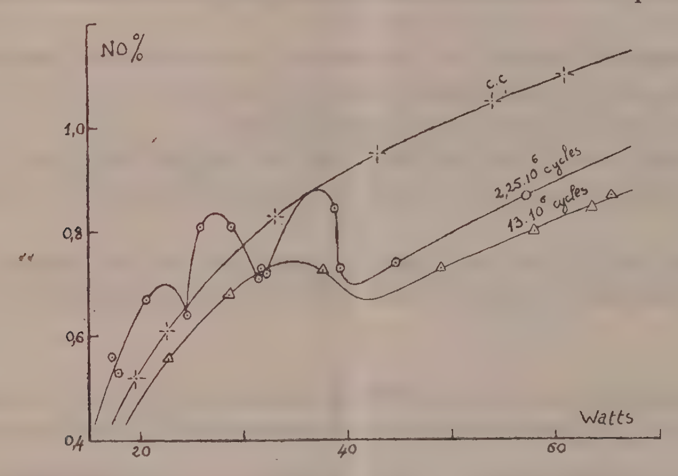
---

(1) Séance du 13 octobre 1947.

(2) *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1936, pp. 287, 308, 320, 1074; **21**, 1938, p. 134; **22**, 1939, p. 1096; **25**, 1942, pp. 530, 889; **28**, 1945, p. 714.

réalisée dans les conditions ci-après, ne peut donner lieu qu'à des erreurs très limitées dans la mesure de la puissance de l'arc. Le calorimètre est muni d'une paroi interne opaque qui évite toute perte d'énergie par rayonnement lumineux. L'expérience nous a montré qu'une mesure statique, qui utilise des différences de températures stabilisées, est défectueuse, car l'arc n'atteint son régime d'équilibre qu'après plusieurs minutes, du fait d'un lent échauffement des électrodes. Une mesure dynamique s'impose donc. Elle consiste à mesurer la vitesse de montée de la température, lorsque cette vitesse est devenue constante. L'étalonnage est assuré par une résistance de 15 ohms environ, immergée dans le liquide calorimétrique (pétrole) et traversée par un courant stabilisé. Dans les exemples qui suivent, le débit gazeux traversant le four est constant et égal à 31 l/heure.

La figure ci-contre donne la variation du rendement chimique en fonction de



la puissance d'arc, à distance constante d'électrodes, pour le courant continu et les deux courants de fréquences 2,25 et 13 mégacycles. Elle montre :

1° Qu'aux très faibles puissances, les courbes se rapprochent pour les faibles distances d'électrodes, quelle que soit la nature du courant ([3]).

2° Qu'aux puissances assez élevées, la décharge de haute fréquence donne un rendement nettement inférieur à la décharge continue.

3° Que pour un intervalle limité de puissances entre ces deux cas extrêmes, la courbe relative à une décharge de haute fréquence présente des maxima et minima accentués. Le phénomène est encore plus prononcé lorsque sont utilisées des électrodes en cuivre.

Certains de ces maxima révèlent que les rendements énergétiques (gramme d'acide par kWh) de la décharge haute fréquence sont alors, comme l'avait affirmé Briner (*loc. cit.*), nettement supérieurs à ceux de la décharge continue. Mais le gain est nettement limité, et dans nos essais n'a jamais dépassé 30 %, valeur qui semble être en accord avec les conclusions récentes de Briner, Hœfer et Kundig ([4]).

([3]) Pour de fortes distances d'électrodes ces courbes se confondent alors.

([4]) *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1947, p. 1005.

Les singularités dans les rendements n'avaient jamais été signalées jusqu'ici. Elles nous paraissent caractéristiques de phénomènes de résonance, et leur interprétation fera l'objet d'une publication ultérieure.

ADSORPTION. — *Isotherme d'adsorption activée sur une surface hétérogène.* Note (1) de MM. **Marcel Prettre** et **Olivier Gœpfert**, transmise par M. Paul Pascal.

L'adsorption activée que l'on observe généralement quand on met en présence un catalyseur et l'une des individualités d'un système chimique sensible à l'intervention de cette masse de contact, ne saurait se produire que si se manifeste une forte interaction gaz-solide, et celle-ci ne peut s'exercer qu'à très faible distance. Pour cette raison, l'adsorption activée est toujours unimoléculaire. Si la surface est douée de propriétés adsorbantes identiques en tous ses points, l'adsorption doit satisfaire à l'isotherme de Langmuir (2)

$$v = v_m \frac{bp}{1+bp}. \qquad (1)$$

Dans cette expression, v est le volume adsorbé à la pression p et il tend plus ou moins rapidement vers le volume limite v_m selon la valeur de b qui dépend essentiellement de l'énergie mise en jeu par l'adsorption.

Mais il est rare qu'une surface catalytique fasse preuve en tous ses points d'une même affinité pour le gaz adsorbable. C'est ce que nous avons constaté dans le cas de l'adsorption d'hydrogène par un catalyseur à base de nickel et kieselguhr utilisé par l'un de nous pour une étude cinétique antérieure (3). Ainsi à 438° K., les volumes absorbés par un échantillon de cinq grammes de catalyseur sont :

$p=$	0,2	3,7	28,4	102,2	319,93	377,0	656,4^{mm} Hg
$v=$	5,36	11,66	16,30	19,83	22,47	22,97	23,54$^{\text{cm}^3}$

et ces résultats ne satisfont pas à l'équation (1). Le phénomène observé est donc la résultante d'une série d'adsorptions simultanées sur des plages différentes de la surface, chaque plage étant caractérisée par un volume limite v_m et une constante b. Pour décrire l'adsorption sur une telle surface hétérogène, il convient donc de la diviser en un certain nombre de surfaces élémentaires, et de chercher les valeurs plausibles de v_m et b pour chacune d'entre elles. Dans le cas présent, il suffit de prendre en considération trois types de plages caractérisés par les paramètres suivants :

---

(1) Séance du 13 octobre 1947.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1918, p. 1361.

(3) O. Gœpfert, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 340.

	Types 1.	2.	3.
v_m (cm³)	8	8	8,5
b »	8	0,2	0,01

pour obtenir trois volumes partiels v_1, v_2 et v_3, dont la somme v_c est, comme le montre la différence $v - v_c$ au tableau ci-dessous, en accord aux erreurs d'expérience près avec les volumes mesurés v :

p (mm/Hg)	0,2	3,7	28,4	102,2	319,9	377,0	656,4
v_1 (cm³)	4,92	7,74	7,96	7,99	8,00	8,00	8,00
v_2 »	0,31	3,40	6,80	7,63	7,88	7,90	7,94
v_3 »	0,01	0,31	1,88	4,29	6,47	6,72	7,38
v_c »	5,24	11,45	16,64	19,91	22,35	22,62	23,32
$v - v_c$ »	+0,12	+0,21	−0,34	−0,08	+0,12	+0,35	+0,22

Cet accord ne tend nullement à montrer que le catalyseur étudié est doté de trois types de plages adsorbantes. Il met seulement en évidence les différences considérables d'affinité que possèdent vis-à-vis d'un même gaz adsorbable les diverses portions actives d'une masse de contact.

De nombreuses autres isothermes d'adsorption activée sur catalyseurs ont pu être également décrites par une somme d'isothermes de Langmuir, et la méthode proposée dans la présente Note paraît dès à présent susceptible d'apporter une explication quantitative de l'adsorption unimoléculaire sur une surface hétérogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la fonction α-pyridone : polyméthylène* bis-*pyridones*. Note [1] de MM. **Jean-Albert Gautier** et **Jean Renault**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous a montré que l'oxydation ferricyanhydrique préconisée par Decker conduisait régulièrement à l'obtention d'α-pyridones très diversement substituées à l'azote, au départ des composés pyridiniums quaternaires correspondants [2]; on connaît, d'autre part, des *bis*-pyridiniums tels que (I), dont diverses séries ont fait l'objet d'études récentes [3]. En considération de l'intérêt que présentent fréquemment les corps à molécule doublée (composés *bis*), nous nous sommes attachés à préparer, à partir des sels (I), des combinaisons du type (II), contenant deux fois la fonction α-pyridone, et nous avons procédé à

---

(1) Séance du 13 octobre 1947.

(2) J. A. Gautier, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1124; **198**, 1934, p. 1430; **203**, 1936, p. 794.

(3) J. A. Gautier et E. Leroi, *Comptes rendus*, **216**, 1945, p. 669; **218**, 1944, p. 200, et E. Leroi, *Thèse* (Pharmacie), Paris, 1945.

l'étude de ces *bis-α-pyridones* et de leurs produits de transformation.

$X—N—(CH_2)_n—N—X$ (Halog.) (I) N——$(CH_2)_n$——N (II)

La présente Note décrit le mode d'obtention et les caractères d'un certain nombre de ces *bis*-pyridones.

Nous avons utilisé, comme matière première, des sels *bis*-quaternaires (I) à chaînes polyméthyléniques entre azotes de longueur croissante $n = 2, 3, 4, 5, 6$. Ces différents sels étaient préparés par condensation directe à chaud de 2^{mol} de pyridine avec 1^{mol} de carbure d'hydrogène dihalogéné symétrique (voir E. Leroi, *loc. cit.*). Le terme $n = 4$, non obtenu jusqu'ici, fut isolé ainsi en chauffant en milieu alcoolique la pyridine avec le dibromo-butane 1 — 4, il forme des cristaux F 239° (déc.); dipicrate correspondant F 207° (déc.).

Le composé *bis*-quaternaire en solution aqueuse saturée est ajouté à une solution saturée de $Fe(CN)_6K_3$, ce sel étant pris en quantité théorique (1320^g/mol.). On introduit alors dans le mélange, goutte à goutte et sous agitation, une lessive de soude en proportion double de la théorie (480^g de NaOH par mol.). Le liquide doit être maintenu aux environs de 0°, sauf dans les cas ($n = 4$, $n = 6$), où tend à précipiter un ferricyanhydrate de base quaternaire peu soluble à froid. On est amené alors à réchauffer jusqu'aux environs de 40°; à cette température, on observe une légère décomposition du *bis*-pyridinium avec apparition de vapeurs agressives à odeur d'humus ([4]).

Après addition de la soude, on laisse en repos 24 heures; la *bis*-pyridone, peu soluble dans l'eau, commence à se séparer. On l'extrait par $CHCl_3$ après neutralisation de l'alcali par CO_2; on chasse le solvant et l'on distille dans le vide le résidu de *bis*-pyridone. On peut recristalliser de C_6H_6. Les rendements sont bons, sauf pour le terme $n = 2$; le terme $n = 1$ n'a pu être isolé : le sel de monométhylène-*bis* pyridinium est décomposé par le réactif oxydant avec régénération de pyridine.

Les *bis*-α-pyridones obtenues forment des substances cristallines ou huileuses, distillables sous pression réduite, solubles dans les solvants organiques usuels, sauf l'éther. Bien qu'une certaine tendance à se colorer à l'air et à la lumière les rapproche des aminophénols, on retrouve surtout, dans leur comportement chimique, les particularités du noyau α-pyridonique; elles sont de caractère neutre (dichlorhydrates dissociés et peu stables); elles présentent les réactions de coloration (Cl_3Fe, $Cl_3Fe + O_2H_2$) décrites pour les α-pyridones ([5]); comme ces dernières, elles réduisent MnO_4K à froid et décolorent l'eau de brome; l'acide picrique les transforme en dipicrates bien cristallisés (alcool); enfin,

---

([4]) Ces produits volatils représentent vraisemblablement les composés hydropyridiques, témoins constants de l'action des alcalis forts sur les bases pyridiniums, signalés par Hofmann et par Decker.

([5]) J.-A. GAUTIER, *Thèse Doctorat* (Sciences), Paris, 1937.

autre propriété spécifique de la fonction α-pyridone, chacun des deux noyaux de leur molécule est converti par PCl_5 en chloro 2-pyridine; cette dernière réaction se produit quand on chauffe en tube scellé la *bis*-pyridone en présence de $PCl_5 + POCl_3$; après ouverture du tube, on jette dans l'eau, neutralise par CO_3Na_2 et extrait à l'éther la pyridine α-chlorée; Rt 60 %.

D'autre part, les *bis*-α-pyridones peuvent, comme les mono-pyridones, être hydrogénées aisément par catalyse, chacun des deux noyaux pyridoniques se trouvant converti en cycle α-pipéridonique saturé; cette dernière réaction, qui conduit à des espèces chimiques susceptibles de transformations intéressantes, sera décrite de façon plus détaillée dans une prochaine publication.

Description des bis-α-pyridones isolées $(C_5H_4ON)-(CH_2)_n-(C_5H_4ON)$.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$: $(n=2)$ crist. F 183°, R^t 15 % (résinification); dipicrate F 179° (Déc).
$C_{13}H_{14}O_2N_2$: $(n=3)$ crist. F 132°, $É_2$ 258-261°, R^t 66 %; dipicrate F 146° (Déc).
$C_{14}H_{16}O_2N_2$: $(n=4)$ crist. F 133°, $É_6$ 282-285°, R^t 63 %; dipicrate F 209° (Déc).
$C_{15}H_{18}O_2N_2$: $(n=5)$ huile $É_3$ 265-268°, R^t 60 %; dipicrate F 120° (Déc).
$C_{16}H_{20}O_2N_2$: $(n=6)$ crist. F 93° (corr.) $É_2$ 280-283°, R^t 60 %; dipicrate F 174° (Déc).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'absorption de quelques azo-aldimines, azo-aldoximes et azo-aldéhydehydrazones*. Note [1] de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

En poursuivant mes recherches chimiques et spectrales sur les hydrazines et leurs produits d'oxydation, j'ai été amené à étudier l'absorption dans l'ultra-violet moyen et le visible des composés contenant, en plus des groupes $-NH.NH-$ et $-N=N-$, deux ou plusieurs groupes azotés ($-NH_2$, $-NH.OH$, $-NH.NH-$, $=NH$, $=N.OH$, $=N.NH_2$, $-N=N-$, etc.) en diverses positions sur une chaîne ouverte ou fermée.

La présente Note contient quelques résultats concernant des composés du type (A)

(A) $C_6H_5.N=N.C(=X).R$,

formés par oxydation des corps $C_6H_5.NH.NH.C(=X).R$ [2].

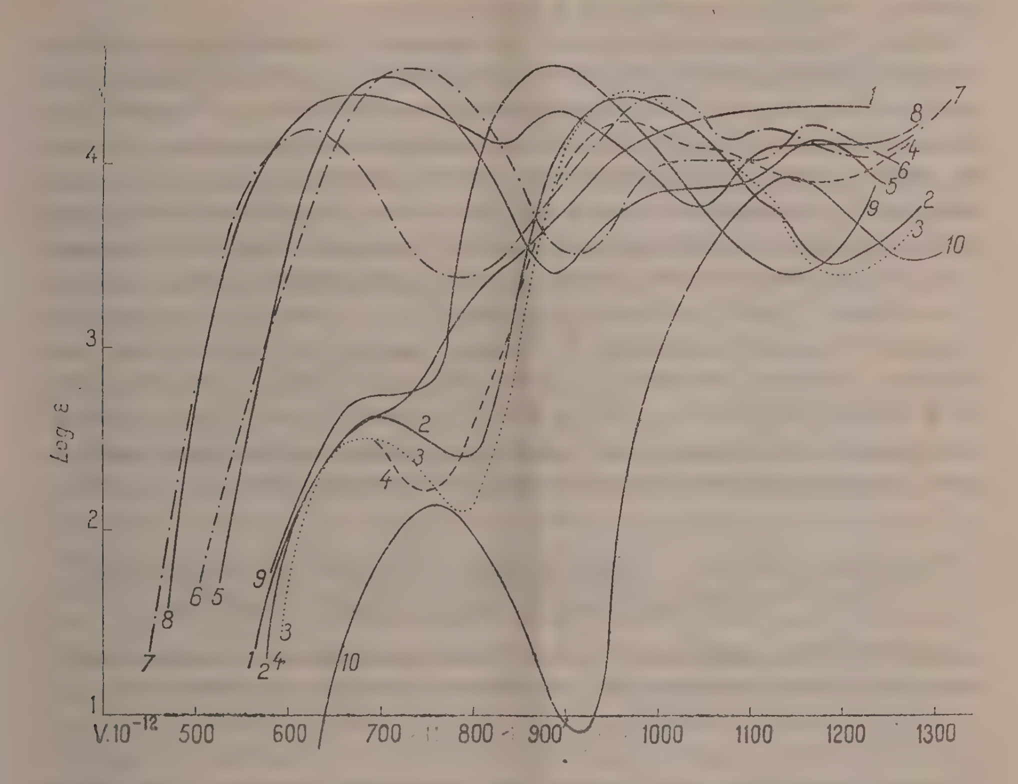
Sur la figure ci-contre sont représentées les courbes d'absorption des solutions alcooliques des : benzènazo-benzaldéhydanile ($R=C_6H_5$; $X=N.C_6H_5$), F 104°, courbe 1; benzènazo-formaldoxime ($R=H$; $X=N.OH$), F 95°, courbe 2; benzènazo-acétaldoxime ($R=CH_3$; $X=N.OH$), F 120°, courbe 3; benzènazo-benzaldoxime ($R=C_6H_5$; $X=N.OH$), F 135°, courbe 4; N.N'— diphényl-formazane ($R=H$; $X=N.NH.C_6H_5$), F 74° et 124°, courbe 5; N.N'-diphényl-C-méthyl-formazane ($R=CH_3$; $X=N.NH.C_6H_5$),

---

(1) Séance du 13 octobre 1947.

(2) De nouveaux modes de formation et de préparation de ces composés (action du réactif de Grignard sur les composés $C_6H_5.NH.NH.CH=X$, etc.) ainsi que leurs spectres d'absorption feront l'objet d'un prochain Mémoire.

F 125°, courbe 6; N.N'.C-triphényl-formazane ($R=C_6H_5$; $X=N.NH.C_6H_5$), F 176°, courbe 7; N.N'-diphényl-formazan-C-azobenzène ([3]) ($R=N=N.C_6H_5$; $X=N.NH.C_6H_5$), F 164°, courbe 8; N.N'-diphényl-N-acétyl-formazane ($R=H$; $X=N.N(CO.CH_3).C_6H_5$), F 189°, courbe 9 et benzènazométhane, courbe 10.



La comparaison des courbes d'absorption de la benzènazo-benzaldéhydanile et des benzènazo-aldoximes (courbes 2, 3 et 4) avec celle du benzènazométhane montre que l'allure générale de cette dernière ne change pas par l'introduction sur le CH_3 du benzènazométhane de certains chromophores ($=N.C_6H_5$, $=N.OH$) en conjugaison avec le groupe —N=N—. Il est à noter que les variations de l'absorption du benzènazométhane, dues aux substitutions précédentes, sont analogues à celles déjà constatées pour d'autres substitutions

([3]) L'absorption de la solution chloroformique de ce composé est sensiblement identique à celle de sa solution alcoolique, comme pour certains phénylhydrazones très absorbantes.

opérées sur les groupes CH_3 et C_6H_5 de ce composé ([4]) et sur les azoïques en général ([5]).

L'examen des courbes des composés formazaniques (courbes 5, 6, 7 et 8) montre que ces courbes présentent une allure générale analogue à celle des courbes des phénylosazones étudiées ([6]) (et de certains phénylhydrazones) et différente de celle des courbes des azoïques ci-dessus.

Enfin, si l'on compare les courbes des composés formazaniques avec celles de leurs dérivés acidylés (courbe 9), on constate que la N-acidylation de ces composés s'accompagne d'un changement profond de leurs courbes qui prennent l'allure azoïque. Ceci peut être expliqué, en supposant que, d'après les effets spectraux de la N-acidylation des phénylhydrazones des arylaldéhydes ([7]), les composés du type $C_6H_5.N=N.CH=N.N(CO.R).C_6H_5$ doivent posséder sensiblement la même absorption que les composés $C_6H_5.N=N.CH=N.NH.CO.R$, dont la courbe présente l'allure azoïque.

En résumé, l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen et le visible de quelques composés contenant le groupe azoïque en conjugaison avec d'autres groupes absorbants $[=N.C_6H_5,\ =N.OH,\ =N.NH.C_6H_5,\ =N.N(CO.CH_3).C_6H_5$ et $-N=N.C_6H_5]$ montre que ces corps, excepté les composés formazaniques non acidylés, présentent une absorption azoïque type, ce qui rend aisée leur identification par l'analyse spectrale.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du soufre sur l'eugénol et sur l'isoeugénol.* Note ([1]) de M. **Noël Lozac'h**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente ([2]) nous avions montré que le soufre, vers 200°, réagit sur l'anéthol ou l'estragol pour donner un composé de formule

$$CH_3O-C_6H_4-C_3HS_3.$$

Nous avons constaté que l'eugénol et l'isoeugénol réagissent d'une façon analogue sur le soufre. La sulfuration de ces deux corps conduit à un dérivé sulfuré unique, fondant à 182-183° sur le bloc Maquenne. Cette température

([4]) P. Grammaticakis, *Praktika de l'Académie d'Athènes*, 16, 1941, p. 118; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 14, 1947, p. 438; *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1509.

([5]) En particulier, Mme Ramart-Lucas, Mme Grumez et M. Martynoff, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 11, 1945, p. 814; Mme Ramart-Lucas, Mme Guilmart et M. Martynoff, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 14, 1947, p. 415.

([6]) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1139. Un essai d'interprétation de l'absorption des composés étudiés dans la présente Note et des chromophores complexes, en général, sera publié ultérieurement.

([7]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941, p. 429; *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 245.

([1]) Séance du 13 octobre 1947.

([2]) O. Gaudin et N. Lozac'h, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 577.

est le point de fusion instantanée, car il y a décomposition notable et attaque sulfurante du bloc.

L'analyse de ce corps, que nous nommerons trithioeugénol, correspond bien à la formule

$$(CH_3O)(HO)C_6H_3-C_3HS_3.$$

Calculé %, C 46,87; H 3,12; O 12,5; S 37,5. Trouvé %, C 46,76; H 3,21; O 13,9; S 36,0. Le trithioeugénol se présente en cristaux dont la couleur varie du brun, pour les petits cristaux, au noir pour les gros.

Les solutions neutres de trithioeugénol sont jaunes. Par addition d'alcali, leur couleur tourne au rouge foncé. Ce phénomène, qui ne se rencontre pas pour le trithioanéthol, est évidemment en relation avec l'existence d'un hydroxyle (HO) dans le trithioeugénol. On peut expliquer ce changement de couleur, comme pour les phtaléines, par une transposition benzène-quinone

$$(CH_3O)(HO-)C_6H_3-C_3HS_3 \rightarrow (CH_3O)(O=)C_6H_3=C_3HS_3^- + H^+.$$

Dans notre précédente Note ([2]) nous avions émis l'hypothèse que le trithioanéthol contient deux S engagés dans un cycle pentagonal, et une fonction persulfure. En effet, par oxydation permanganique ménagée, un soufre, sur les trois que contient le trithioanéthol, peut être remplacé par un oxygène. Nous pensions, de ce fait, que les deux soufres non atteints devaient faire partie d'un cycle relativement stable, tandis que le soufre susceptible d'être remplacé par de l'oxygène devait appartenir à une fonction thione ou persulfure. Nons avions opté pour cette dernière hypothèse en nous basant sur le fait que le trithioanéthol ne catalyse que très peu l'action de l'iode sur l'azoture de sodium ([3]). Le mécanisme de cette catalyse est malheureusement obscur, et nous considérons maintenant qu'il est plus vraisemblable d'admettre l'existence d'une fonction thione, car on peut ainsi expliquer aisément le virage coloré du trithioeugénol en milieu basique. En effet cette réaction s'écrit alors

$$(CH_3O)(HO-)C_6H_3-C\langle S-S, CH\rangle C{=}S + NaOH \rightarrow (CH_3O)(O=)C_6H_3=C\langle S-S, CH\rangle C-SNa + H_2O.$$

Ce travail était terminé quand nous avons eu connaissance d'un mémoire de Böttcher et Lüttringhaus ([4]), qui étudient, en particulier, le trithioanéthol.

([3]) F. FEIGL, *Qualitative analysis*, 2e éd. anglaise, 1939, p. 291.
([4]) *Ann. d. chemie*, 557, 1947, p. 87.

Ces auteurs, par une voie différente, ont été aussi amenés à attribuer au groupe sulfuré $—C_3HS_3$ la structure que nous venons d'indiquer.

Il semble donc assez bien établi que le trithioanéthol et le trithioeugénol sont des aryl-3 dithia-4-5 cyclopentène-2 thiones-1.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le comportement des chloraloses α et β vis-à-vis de l'acide periodique et sur la constitution de ces composés.* Note de M. **Paul Fleury** et Mlle **Jacqueline Jolly**, présentée par M. Maurice Javillier.

La constitution des produits de condensation du glucose et du chloral connus sous le nom de chloraloses α et β (ou para) et la nature de l'isomérie qui les différencie l'un de l'autre ne sont pas encore complètement élucidées. Après avoir examiné les formules proposées, nous avons pensé que le comportement de ces composés vis-à-vis de l'acide periodique permettrait de choisir l'une d'entre elles, ou tout au moins d'éliminer celles qui paraîtraient incompatibles avec le mode d'action de ce réactif. Ce mode d'action est en effet bien établi par de nombreuses recherches.

Nous avons utilisé les techniques mises au point par l'un de nous [1] pour mesurer la consommation d'acide periodique et étudier les produits habituels de sa réaction sur les glucides : aldéhyde et acide formiques. Pour le chloralose α nous avons mis en œuvre des solutions aqueuses M/100 en présence de solution M/10 d'acide periodique ; le chloralose β, beaucoup moins soluble, a été mis en suspension au sein du réactif oxydant et agité de façon continue.

Pour les 2 isomères, la réaction a lieu à froid. Dans le cas d'α, elle est très rapide ; elle est terminée avant 5 minutes et la consommation n'augmente plus, même après contact prolongé 24 heures. Pour β, la faible solubilité du produit ne permet pas de se rendre compte de la vitesse de la réaction qui paraît fonction de la vitesse de dissolution. Sauf cette différence, les 2 chloraloses se comportent de la même manière vis-à-vis de l'acide periodique dont la consommation est la même dans les deux cas et correspond à 1 atome d'O pour 1 mol. de chloralose ; l'étude des variations de l'acidité avant et après oxydation montre qu'il ne se produit aucun groupement COOH et élimine ainsi la possibilité de formation d'acide formique ; par contre, le milieu devient réducteur vis-à-vis de l'iodomercurate en milieu alcalin. Quel que soit l'isomère utilisé, ce pouvoir réducteur doit être attribué, d'une part, à l'aldéhyde formique caractérisé et dosé par sa combinaison avec le dimédon, d'autre part à un composé aldéhydique que nous avons séparé.

Ces aldéhydes, dérivant l'un du chloralose α et l'autre du chloralose β, ont été obtenus purs et cristallisés, soit par extraction à l'éther, soit par séparation spontanée dans le milieu réactionnel à l'état suffisamment concentré. (Formule

---

(1) P. Fleury et J. Lange, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 27, 1933, p. 196.

brute : $C_7H_7Cl_3O_5$; F α 165-167°; β 195-197°). Nous avons obtenu leurs combinaisons avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, la semicarbazide et le dimédon. Nous avons transformé ces aldéhydes en acides, par action, en

Hanriot — Shown — Petit et Polonovski

Pictet et Reichel — Coles Goodhue Hixon — Pictet

milieu aqueux, du brome en présence de carbonate de baryum fraîchement précipité, et nous avons identifié ces acides avec les acides chloraliques α et β ($C_7H_7Cl_3O_6$) obtenus par Hanriot en traitant les chloraloses à chaud, en milieu aqueux, par le permanganate de potassium. Cette identification confirme la formule que nous attribuons à nos aldéhydes, qu'il est par conséquent légitime d'appeler aldéhydes chloraliques.

Ces faits autorisent les conclusions suivantes :

1° La réaction d'oxydation par l'acide periodique de deux chloraloses peut se représenter par l'équation

$$C_6H_6Cl_3O_4 - CHOH - CH_2OH + O = C_6H_6Cl_3O_4 - CHO + CH_2O + OH_2.$$

2° Les formules proposées pour les chloraloses doivent présenter, pour β comme pour α, la chaîne — CHOH — CH_2OH qui correspond évidemment aux carbones 5 et 6 de la chaîne du glucose. De plus, la réaction d'oxydation

n'intéressant que la liaison des carbones 5 et 6, il faut admettre que la liaison qui unit le carbone 4 au carbone 5 n'est pas attaquable, bien que, dans le glucose, ce carbone 4 porte lui aussi un hydroxyle.

Or, parmi les six formules proposées pour le chloralose, seules celles d'Hanriot et de Shwon présentent une chaîne $-CHOH-CH_2OH$, en même temps que *seules* elles permettent de prévoir la consommation d'un *unique* atome d'oxygène. Mais dans la formule de Shwon, l'hydroxyle porté sur le carbone 4 est engagé dans un pont d'oxygène dont la stabilité vis-à-vis de l'acide periodique peut être considérée comme démontrée par de nombreux exemples. Par contre, dans la formule d'Hanriot, le carbone 4 porte un hydroxyle (fonction alcool tertiaire) dont la liaison avec le carbone 5 est probablement attaquable. On serait ainsi amené à écarter la formule d'Hanriot, mais les recherches dans le groupe des glycols α porteurs d'un ou deux hydroxyles tertiaires sont trop peu nombreuses pour permettre une conclusion ferme.

3° L'isomérie des deux chloraloses porte sur le reste $C_6H_6Cl_3O_4$ et l'on peut dire qu'aucun des deux chloraloses ne dérive du pyranoglucose à partir duquel ils sont cependant préparés et, si l'on adopte la formule de Shown, tous les deux seraient des dérivés du furanoglucose.

GÉOPHYSIQUE. — *Altitude de l'émission des raies* D *du sodium au crépuscule et rôle de l'absorption par l'ozone*. Note ([1]) de M. **Jean Dufay**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Au moment où le doublet du sodium s'affaiblit rapidement dans le spectre du ciel crépusculaire, les rayons tangents à la Terre rencontrent la ligne de visée à une altitude d'autant plus grande qu'on observe plus près de l'horizon. Pour expliquer cet effet, Vegard ([2]) a supposé qu'il existait, dans les régions basses de l'atmosphère, une couche opaque aux radiations excitatrices. En combinant des observations au zénith et près de l'horizon, il a obtenu, pour l'altitude où semble prendre fin la luminescence du sodium, $z = 110^{\text{km}}$ et, pour la limite supérieure de la *couche-écran*, $z_0 = 49^{\text{km}}$. D'où cette conclusion que la couche-écran serait constituée par l'ozone atmosphérique, opaque entre 2300 et 3000 Å, et que l'excitation aurait lieu sous l'action des radiations ultra-violettes de longueurs d'onde voisines de 2100 Å, capables d'ioniser le sodium.

2. J'ai appliqué la méthode de Vegard à quelques clichés obtenus en 1938 avec la collaboration de J. Gauzit ([3]) (spectrographe Cojan à un prisme de flint, objectif de 80^{mm} de longueur focale, ouvert à F/0,7). *Qualitativement*, j'ai

---

([1]) Séance du 13 octobre 1947.

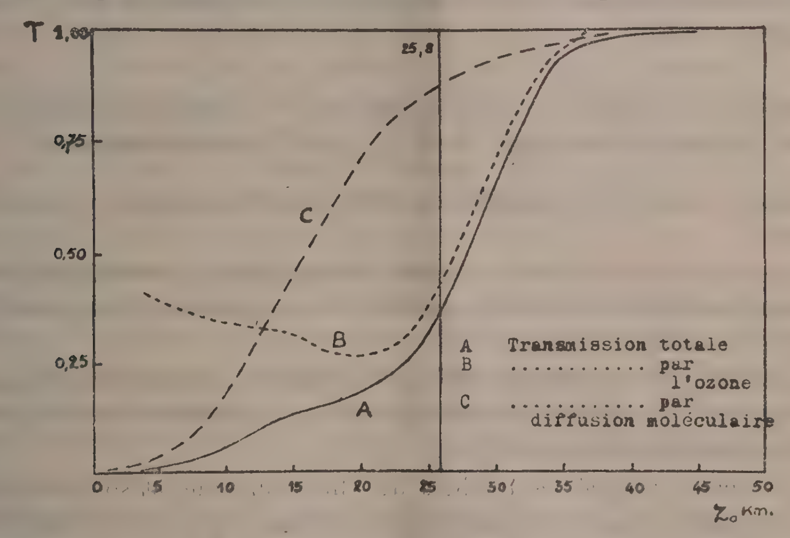
([2]) *Geofysiske Publikasjoner Oslo*, **13**, n° **1**, 1940, p. 17; **16**, n° **7**, p. 17.

([3]) *Annales d'Astrophysique*, **9**, 1946, p. 135.

cherché à apprécier pour quelles dépressions solaires le doublet du sodium apparaissait avec le plus de netteté sur le spectre continu, lorsqu'on visait au zénith ou près de l'horizon, et pour quelles dépressions solaires il semblait disparaître. *Quantitativement*, j'ai déterminé sur le meilleur couple de clichés zénith-horizon pour quelles dépressions l'intensité du doublet était réduite à la moitié de sa valeur initiale : celle-ci est bien déterminée, car elle demeure pratiquement constante pendant un temps appréciable. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants dont l'incertitude peut approcher d'une dizaine de kilomètres :

	Maximum de netteté.		Réduction à 1/2.		Disparition.	
Hauteurs de visée.	z.	z_0.	z.	z_0.	z.	z_0.
90°– 8° 6'.......	81	25	91	23	97	26 km
90°–14° 24'.......	81	25	–	–	95	24

3. L'altitude trouvée pour l'émission du sodium, intermédiaire entre celles de Vegard et de Bernard ([4]), s'accorde bien avec les observations crépusculaires d'Elvey et Farnsworth ([5]) et avec les évaluations nocturnes que j'ai faites en collaboration avec Tcheng Mao-Lin ([6]). Mais l'épaisseur de la couche-écran est bien trop faible dans l'hypothèse de l'excitation par les radiations ultra-



violettes, car, vers 2100 Å, le coefficient d'absorption de l'ozone est encore voisin de 10, de sorte qu'une quantité minime de ce gaz suffit pour arrêter les rayons tangents. Elle est au contraire de l'ordre de grandeur attendu si l'excitation a lieu par résonance optique.

J'ai repris le calcul, déjà effectué approximativement par Bricard et Kastler ([7]),

([4]) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 448.

([5]) *Astrophysical Journal*, **96**, 1942, p. 451.

([6]) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 980; *Annales de Géophysique* (sous presse).

([7]) *Annales de Géophysique*, **1**, 1944, p. 53.

des facteurs de transmission T relatifs aux rayons solaires de longueur d'onde 5893 Å qui traversent horizontalement l'atmosphère à diverses altitude z_0, en tenant compte de la diffusion moléculaire et de l'absorption par l'ozone. La figure ci-dessus montre la courbe tracée en adoptant la distribution verticale de l'ozone déterminée directement par Coblentz et Stair (8) (moyenne des ascensions, de 1939 et 1940). On voit que le facteur de transmission, inférieur à 1/5 à 20^{km} d'altitude, augmente rapidement au-dessus de 25^{km} et devient égal à 2/3 à 30^{km}. Cette répartition des éclairements en fonction de l'altitude peut être schématisée, en première approximation, par un écran opaque jusqu'à 25^{km}, surmonté d'une région complètement transparente. En effet la fonction $z_0 = f(T)$, dans l'intervalle $T = 0$, $T = 1$, a pour valeur moyenne 25^{km},8.

4° La couche d'ozone, presque opaque sous l'incidence rasante pour le milieu du spectre visible, intervient certainement dans d'autres phénomènes crépusculaires. Ainsi les *hauteurs de l'atmosphère* tirées des observations de la *montée de la nuit* deviennent bien plus cohérentes quand on en tient compte. Ce fait vient à l'appui des observations spectroscopiques de Dubois (9), qui attribue la montée de la nuit, non à l'ombre de la Terre, mais à celle de l'ozone atmosphérique.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — Addition à la Note (1) *: Une variété de Ricin; son importance économique*. Note (2) de M. **Armand Hérisset.**

A la suite de la rectification publiée par M. Louis Blaringhem (3) je précise ce qui suit :

1° La lettre qui m'a été adressée par M. Blaringhem n'est jamais parvenue à destination. Le titre a été modifié à la suite de la suppression d'une quinzaine de lignes de la première version;

2° J'ai écrit que la variété de *Ricinus Communis* L. s'était révélée stable depuis cinq ans; je n'ai pas entendu déclarer qu'elle pouvait de ce fait être considérée comme définitivement fixée;

3° Après avoir indiqué les qualités de l'huile obtenue et son utilisation possible, j'ai rendu compte des études que j'avais faites en vue de rechercher si le tourteau pouvait être employé à l'alimentation du bétail. Des études

(8) *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **26**, 1941, p. 161.
(9) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 671.

(1) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1836.
(2) Séance du 6 octobre 1947.
(3) *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 325.

complémentaires permettront de s'assurer si la ricine, toujours présente, peut être inactivée par un procédé peu onéreux;

4° Je reconnais, bien volontiers, la collaboration bénévole et dévouée que j'ai trouvée auprès de M. Chevet pour tout ce qui concerne les questions de culture.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un rhamnoside nouveau extrait des feuilles d'Erythrophleum guineense.* Note de MM. **Jean Dussy** et **Charles Sannié**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans un précédent Mémoire nous avions signalé la présence de pinitol dans les feuilles d'*Erythrophleum guineense*. La suite de nos recherches nous a amenés à isoler de ce matériel un rhamnoflavonoloside à l'état cristallisé.

Préparation. — 200^g de feuilles sèches sont traitées 3 fois par l'alcool à 95° bouillant. L'extrait concentré à sec (30^g) est repris par 200^g d'eau. La solution aqueuse est agitée deux fois avec de l'éther, puis à nouveau concentrée à sec. L'extrait (20^g) est repris par 50$^{cm^3}$ d'alcool méthylique et l'addition d'éther (950$^{cm^3}$) provoque la formation d'un précipité qui est éliminé. La solution éthéro-alcoolique concentrée à sec est à nouveau reprise par le méthanol, additionnée d'éther, et le précipité formé éliminé. La solution éthérée est lavée à l'eau, concentrée à sec et l'extrait repris par 50 à 60$^{cm^3}$ d'alcool à 95°. L'adjonction d'un égal volume d'eau amène la précipitation de la chlorophylle qui est éliminée. Abandonnée dans un excicateur à vide, la solution se concentre lentement. Il se forme d'abord un précipité résineux qui est séparé, puis des cristaux jaunes se déposent lentement. Ceux-ci sont recueillis et purifiés par recristallisation dans l'eau.

Rendement : 0,8 g/kg de feuilles sèches.

Caractères des cristaux. — Desséchés à 110° dans le vide, les cristaux perdent 3,78 % d'eau de cristallisation qu'ils reprennent rapidement à l'air libre. Ils fondent mal vers 176-180° au tube, 195° au bloc Maquenne. Ils sont très solubles dans l'alcool à 95°, l'alcool méthylique pur, très peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau froide. Leur solution alcoolique est colorée en brun par les alcalis, en vert olivâtre par $FeCl_3$, et n'est pas réductrice. Pouvoir rotatoire : $(\alpha)_D^{20°} = -17°,3$ dans l'alcool à 95° ($c = 0,1$ %).

Hydrolyse. — L'hydrolyse acide, par SO_4H_2 à 3 % à l'ébullition pendant 2 heures, fournit 33,8 % d'un sucre réducteur faiblement dextrogyre et 69,8 % d'aglucone, soluble à chaud dans le liquide d'hydrolyse et précipitant intégralement par refroidissement.

L'hydrolyse diastasique est nulle par l'invertine et l'émulsine.

Étude de la fraction glucidique. — Après séparation de l'aglucone, le liquide d'hydrolyse est neutralisé exactement par la baryte, SO_4Ba séparé et la solution sucrée est concentrée sous vide à 30°. L'extrait est repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique, abandonnée au frais, laisse déposer des cristaux

rhomboédriques, fondant à 94°, ayant un pouvoir rotatoire de + 9° (en solution aqueuse), un pouvoir réducteur très voisin de celui du glucose (31^{mg} réduisent comme 29^{mg} de glucose), donnant une phénylosazone cristallisant en fines aiguilles rayonnées fondant instantanément à 190°.

Ces caractéristiques correspondent à celles du rhamnose. De plus l'analyse élémentaire donne : C 43,88 % et H 7,19 % (calculé pour $C_6H_{12}O_5$: C 43,90 % et H 7,31 %). C'est donc bien du rhamnose.

Étude de l'aglucone. — L'aglucone recueilli se présente sous forme de cristaux jaune d'or, solubles dans l'alcool à 95° et le méthanol pur, très peu solubles dans l'éther et dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide. La purification en a été faite par recristallisations successives dans une solution aqueuse d'acide acétique à 50 %, mais les rendements sont médiocres; dans les autres solvants (alcool dilué, eau, etc.), le produit s'altère. Ces cristaux fondent instantanément au bloc Maquenne à 329-330°; au tube ils s'altèrent. Ils n'ont pas d'action sur la lumière polarisée. L'aglucone présente les réactions colorées générales des flavones et des flavonols en particulier.

Réactifs.	Coloration obtenue.
Mg + HCl en solution alcoolique..........	Rose foncé apparaissant lentement
$FeCl_3$ en solution alcoolique.............	Brun vert
KOH	Brun rouge
KOH en solution méthylique $\frac{M}{100}$ (¹)......	Vert émeraude, vire au jaune en 10 min.
NaOH concentré........................	Rouge
Amalgame de Na + HCl..................	Jaune
Réaction borocitrique de Wilson (²)......	Jaune verdâtre légèrement fluorescent

L'analyse élémentaire donne : C 57,73-57,80 %; H 3,44-3,60 %. Calculé pour $C_{16}H_{12}O_8$ (P. M. 332), C 57,83 %; H 3,61 %.

Le dosage des méthoxyles et celui des hydroxyles libres montrent que pour un P. M. de 332, il y a cinq groupes OH libres et un groupe $-OCH_3$ par molécule. Mais les faibles quantités de matières dont nous disposions ne nous ont pas permis de déterminer la position de ces groupes. Toutefois, il s'agit bien là d'un tétrahydrométhoxyflavonol non encore décrit.

L'analyse élémentaire permet d'attribuer à l'hétéroside la formule brute $C_{22}H_{22}O_{12}$ (P. M. 478) : trouvé C 55,25-55,22 %; H 4,59-4,60 %. Calculé pour $C_{22}H_{22}O_{12}$: C 55,23 %; H 4,60 %.

L'équation d'hydrolyse est donc

$$\underset{\text{Hétéroside.}}{C_{22}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Flavonol.}}{C_{16}H_{12}O_8}.$$

Cette formule est confirmée par les résultats observés lors de l'hydrolyse

(¹) A. Sosa, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1125; **224**, 1947, p. 1656.
(²) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 2303.

(106mg d'hétéroside anhydre ont fourni 38mg de rhamnose et 74mg de flavonol).

En résumé, les feuilles d'*Erythrophleum guineense* contiennent un rhamnoflavonoloside pour lequel nous proposons, compte tenu du nom vernaculaire de la plante (Tali), le nom de *Taliflavonoloside*.

PHYTOCHIMIE. — *Thévétine, nériifoline et monoacétylnériifoline.* Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Richard Fosse.

Dans une Note antérieure [1] il a été indiqué que nous avions obtenu, à partir des graines de *Thevetia neriifolia*, un mélange de glucosides digitaliques que nous n'avions pu scinder en ses constituants, mais que nous avions transformé, par action de la potasse alcoolique, en un nouveau digitalique : la nériifoline. Nous avions donné des arguments permettant de supposer que le mélange initial était constitué, en proportions à peu près égales, par de la nériifoline et de la monoacétylnériifoline. Nous avions d'autre part émis l'hypothèse que la nériifoline était la progénine de la thévétine.

Nous sommes maintenant en mesure de confirmer les hypothèses rappelées ci-dessus.

1. Le mélange de digitaliques obtenu à partir des graines de *Thevetia*, mélange qu'on obtient avec un rendement pouvant dépasser 10 % du poids des graines déshuilées, a été scindé au moyen du chloroforme. La nériifoline donne en effet, avec le chloroforme, un composé d'addition renfermant 2 molécules de ce solvant; ce complexe est peu soluble à froid dans le chloroforme (1,95 % à 20°). Il est d'ailleurs fort stable, puisqu'un échantillon de ce complexe, abandonné plusieurs semaines à la température ordinaire, contient encore 29 % de son poids de chloroforme. C'est en utilisant la faible solubilité du dérivé d'addition nériifoline-chloroforme que nous avons réussi à caractériser la nériifoline et à la séparer du mélange obtenu à partir des graines de *Thevetia*. Cette nériifoline est identique à celle qui a été préparée antérieurement $[\alpha]_D^{20}$, $-50°$ (CH_3OH); $-60°$ ($CHCl_3$); $-77°$ (pyridine).

Des eaux mères chloroformiques, nous avons alors pu retirer sans grande difficulté la *monoacétylnériifoline*, qui cristallise aisément de l'alcool à 60° en aiguilles fondant à 204-208°; ce dérivé acétylé est très soluble dans le chloroforme (67 %) et ne donne pas de dérivé d'addition avec ce solvant.

Par évaporation lente de sa solution chloroformique, l'acétylnériifoline cristallise en gros prismes: $[\alpha]_D^{20}$, $-82°$ (CH_3OH); $-85°$ ($CHCl_3$); $-101°$ (pyridine).

La combustion de la monoacétylnériifoline et la détermination de son indice de saponification concordent bien avec la formule $C_{32}H_{48}O_9$ que nous attribuons à ce dérivé; d'autre part, l'acétylation pyridinée de ce corps conduit à un produit identique à la diacétylnériifoline décrite antérieurement.

---

[1] *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 645.

II. Pour nous procurer la thévétine nécessaire à la seconde partie de nos expériences, nous avons mis au point un procédé simple d'extraction de cet hétéroside, procédé qui conduit à un rendement bien supérieur à celui qu'on obtient par le procédé que décrit Chen ([2]). Notre procédé repose sur les deux observations suivantes : la thévétine est légèrement soluble dans l'eau froide, les hétérosides des graines de *T. neriifolia* sont très solubles dans l'alcool butylique.

Les graines à traiter, préalablement déshuilées, sont épuisées par l'alcool méthylique chaud; après élimination de l'alcool méthylique, le résidu sirupeux est dissous dans l'alcool butylique; la solution butylique est lavée avec son volume d'eau, opération qui élimine, outre les sucres, un produit accessoire qui bleuit au contact de l'acide chlorhydrique chaud; la solution butylique d'hétérosides est finalement lavée trois fois avec 6 volumes d'eau. Par concentration des solutions aqueuses de lavage, la thévétine cristallise sans difficulté.

La thévétine obtenue est identique à celle qu'a décrite Chen. Signalons à ce propos que les solutions aqueuses de thévétine sont précipitées par les solutions aqueuses de phénol, fait qui peut être mis à profit pour l'extraction de la thévétine; cette précipitation se produit également avec d'autres digitaliques solubles dans l'eau.

III. Nous avons essayé de passer de la thévétine à la nériifoline par voie diastasique. Ni les diastases de la levure, ni celles des amandes, non plus que celles des graines des *Rhamnus* ne conduisent au résultat cherché. Par contre, les diastases du suc digestif d'Escargot opèrent facilement la scission de la thévétine en nériifoline et glucose.

$2^g,5$ de thévétine sont dissous dans 500^{cm^3} d'eau; on ramène à la température de 35°, on ajoute 2^{cm^3} de suc digestif d'Escargot et 5 gouttes de toluène. Après 24 heures de séjour à l'étuve à 35°, il s'est déposé $1^g,2$ de cristaux de nériifoline.

La nériifoline a été caractérisée par son pouvoir rotatoire, par celui de son dérivé diacétylé, ainsi que par celui de l'isodérivé obtenu par action des alcalis.

On voit que la nériifoline est bien la progénine de la thévétine. On remarquera que les diastases de l'Escargot, pas plus que les autres diastases, ne peuvent arriver à scinder la molécule d'ose qui est directement liée à la génine, fait qui paraît général dans le groupe des digitaliques.

Il résulte également de cette action diastasique, que le méthyl-méthoxypentose, jusqu'à présent non identifié, qui, dans la thévétine, relie le gentiobiose à la génine, est le *thévétose* que nous avons également retrouvé dans les digitaliques des noix de tanghin.

Remarquons enfin que la thévétine ne constitue qu'une partie des digitaliques des graines de *Thevetia*. La présence de monoacétyl-nériifoline, signalée ci-dessus, laisse supposer celle d'une acétylthévétine dans ces graines. Nous n'avons pu jusqu'ici isoler à l'état cristallisé cette acétylthévétine.

([2]) *J. biol. Chem.*, **105**, 1934, p. 231.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur une substance à activité* cholinergique *formée à partir des produits d'oxydation de l'adrénaline.* Note ([1]) de MM. **Bruno Minz** et **Cyrille Plotka**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une série de travaux, Bacq et ses collaborateurs Heirman et Goffaert signalent avoir constaté de façon irrégulière et *dans des conditions favorables non encore définies* qu'une solution d'adrénaline additionnée d'un extrait de champignon ou de pomme de terre donne naissance par oxydation à un corps biologiquement actif désigné par eux sous le nom d'*adrénoxine*. Ce corps exercerait une action cardio-inhibitrice sur le cœur de Grenouille (enregistrée pendant l'hiver 36-37) ([2]) et une action hypotensive sur le Lapin et le Chat (décelée pendant l'hiver 37-38) ([3]). Il inhiberait enfin l'utérus de la Chatte non gravide et les mouvements spontanés de l'intestin de Lapin ([4]). L'adrénoxine imiterait ainsi fidèlement les effets inhibiteurs de l'adrénaline et serait par suite comparable à la sympathine (I) de Cannon et Rosenblueth. Malheureusement ces constatations n'ont pu être confirmées jusqu'à présent et les auteurs eux-mêmes se sont avoués incapables de les reproduire ([5]).

Or, au cours de nos recherches récentes portant sur l'intervention de l'adrénochrome dans la synthèse de l'acétylcholine ([6]), nous avons fait quelques observations qui nous semblent intéressantes pour la connaissance des transformations oxydatives de l'adrénaline. Dans ces expériences nous avons utilisé, entre autres, un produit cristallisé obtenu suivant le procédé de Marquardt en traitant l'adrénaline avec de l'oxyde d'argent à 40° (adrénochrome brut). Cette préparation est exempte de toute action propre sur l'intestin isolé et la pression artérielle du Lapin ainsi que sur l'utérus isolé de Cobaye généralement inhibé par l'adrénaline. Nous fûmes d'autant plus surpris en constatant qu'une solution de ces mêmes cristaux, exposée à la lumière à une température et à un pH déterminés, acquiert au bout d'une heure des propriétés biologiques qui rappellent celles des produits *cholinergiques*. Une telle solution présente les propriétés suivantes : 1° Ajoutée à un liquide baignant l'intestin isolé de Lapin, elle engendre une contraction de cet organe (*figure* 1 du

---

([1]) Séance du 13 octobre 1947.

([2]) P. Heirman, *Arch. internat. physiol.*, 46, 1938, p. 404; Z. M. Bacq, *Arch. internat. physiol.*, 46, 1938, p. 417.

([3]) P. Heirman et Z. M. Bacq, *Arch. internat. physiol.*, 50, 1940, p. 100; Z. M. Bacq, *Arch. internat. physiol.*, 50, 1940, p. 115.

([4]) Goffært, *C. R. Soc. biol.*, 130, 1939, p. 1372.

([5]) Z. M. Bacq et P. Heirman, *Arch. internat. physiol.*, 50, 1940, p. 153.

([6]) B. Minz et C. Plotka, *C. R. Soc. biol.*, 141, 1947, p. 108; *Arch. des sciences physiol.*, 1, 1, 1947, p. 19.

tracé ci-contre). Cet effet est nettement intensifié par l'ésérine (*fig.* 2) et diminué par l'atropine (*fig.* 3). Il est également inhibé par l'yohimbine et la corynanthine; 2° ce corps fait contracter l'utérus isolé de Cobaye et 3° pro-

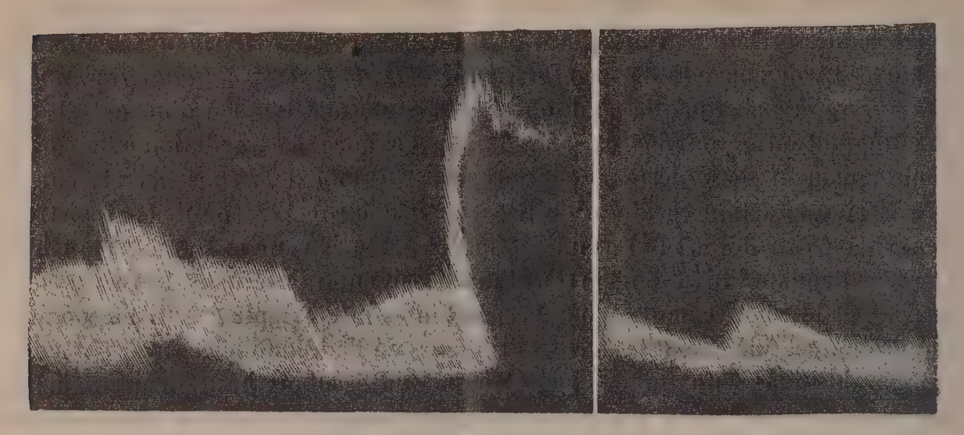


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

duit une hypotension de longue durée chez le Lapin. Tous ces effets sont atténués par l'atropine.

L'activité de cette substance va en s'intensifiant d'heure en heure jusqu'à obtention d'un optimum. Elle est stable durant plusieurs jours. Une solution d'iod-adrénochrome, traitée de façon identique, se révéle sans action sur tous les réactifs biologiques cités ci-dessus.

Le produit ainsi défini, obtenu par exposition à la lumière de l'adrénochrome brut, nous le désignons provisoirement sous le nom de *chromadrénine* A; il se distingue de l'adrénoxine : 1° par ses réactions contracturantes sur l'intestin de Lapin et l'utérus de Cobaye; 2° par l'effet, sur ces actions, de l'atropine et de l'yohimbine. L'intérêt de cette substance est souligné par la facilité et la stabilité avec lesquelles on peut l'obtenir à partir de l'adrénochrome brut. Nous reviendrons prochainement sur sa nature chimique et sur son importance physiologique.

BIOLOGIE. — *Réactions des Céphalopodes aux injections intradermiques de substances polaires*. Note (¹) de MM. **René Jacquemain** et **Antoine Jullien**, présentée par M. Léon Binet.

L'un de nous (²) ayant mis en évidence l'influence des molécules polaires sur la vitesse des réactions organiques, notamment sur celles qui présentent le

(¹) Séance du 13 octobre 1947.

(²) R. Jacquemain et J. Berger, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 356.

phénomène d'autocatalyse, nous avons voulu rechercher si cette influence se retrouvait en biologie et, en particulier, si une correspondance existait entre les propriétés irritantes et la polarité.

Nous rappellerons brièvement que, si dans une molécule organique, il n'y a pas coïncidence entre les centres de gravité des charges positives et des charges négatives, il en résulte un déséquilibre électrique que l'on traduit en disant que la molécule est polaire; la polarité est évaluée en *debyes*.

Pour nos essais, nous avons choisi des composés isomères, donc aussi semblables que possible du point de vue chimique, mais différant notamment par leur polarité; celle-ci est indiquée entre parenthèses :

dichlorobenzène : ortho (2,33), méta (1,48), para (0,23);
chloronitrobenzène : ortho (4,33), méta (3,40), para (2,57);
dinitrobenzène : ortho (3,98), méta (3,78), para (0,58).

On voit donc que, *dans chaque groupe de composés isomères*, c'est le composé ortho qui est le plus polaire et le composé para qui l'est le moins.

D'autre part, nous avons utilisé un composé hautement polaire, une solution à 50 % environ de peroxyde de diméthyl-2.4 pentadiène-2.4 (10 environ).

Nos expériences ont porté sur la Seiche. Les produits précédents synthétisés par l'un de nous, étaient introduits systématiquement sous le derme ventral du sac viscéral, soit sous forme de cristaux, soit sous forme liquide et, dans ce second cas, après adsorption ou non adsorption préalable par du charbon de peuplier finement broyé. Les animaux préparés étaient immergés à même la mer dans des viviers.

La réaction des Seiches est rapide et se développe en quelques jours (3 à 5). Cinq des substances étudiées : méta-dichlorobenzène, ortho- et para-chloronitrobenzène, méta- et para-dinitrobenzène, provoquent des lésions analogues à celles que déclenche le goudron et qui ont été étudiées antérieurement par l'un de nous ([3]) : lésions non extensives, nettement limitées par un sillon d'élimination développé régulièrement à la périphérie de la zone dévitalisée centrée par le produit injecté et qui tombe sous forme d'escarre.

La seconde moitié de la série : ortho- et para-dichlorobenzène, méta-chloronitrobenzène, ortho-dinitrobenzène, peroxyde, manifeste, par contre, une agressivité plus forte tout en restant cependant beaucoup moins marquée qu'avec le dibenzanthracène ([4]). Il y a toujours formation d'un sillon d'élimination mais — et le fait est surtout sensible avec le peroxyde (très polaire) — la lésion s'étend en dehors du sillon d'une manière irrégulièrement centrifuge et s'indique par une dépigmentation du tégument, sans œdème. Dans ce cas, la barrière initiale, exclusivement leucocytaire, est forcée, mais, par la suite, il

([3]) A. Jullien, *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 608.

([4]) R. Jacquemain, A. Jullien, et R. Noel, *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 441.

ne se développe jamais un second sillon, externe au premier, pour s'opposer à la progression de la lésion; il semble que l'animal ait épuisé ses possibilités figurées de défense avec le développement du sillon primitif.

En résumé, la règle observée en chimie, du parallélisme, de la polarité et de la vitesse des réactions organiques, est en défaut dans le domaine biologique où elle souffre d'importantes exceptions. Si plusieurs produits doués d'une forte polarité sont plus agressifs et donnent, d'une manière inconstante d'ailleurs, des lésions irrégulièrement extensives, d'autres, de plus faible polarité, manifestent la même propriété.

Par contre, des lésions limitées se développent, non seulement avec des corps faiblement polaires, mais également sous l'action de composés de forte polarité.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mécanisme de la formation des acides aminés chez les bactéries à partir de l'ammoniaque et des acides α-cétoniques.* Note de MM. **Bention Nisman**, **Marcel Raynaud** et **Georges N. Cohen**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Kritzmann (1) a précisé récemment le mécanisme de la synthèse de certains acides aminés dans le foie et dans le rein à partir de pyruvate et d'ammoniaque. Cette synthèse, établie expérimentalement avec des coupes de tissus par Neber (2), comporte en réalité une séries de réactions

1° $CH_3COCOOH + CO_2 \rightarrow COOHCH_2COCOOH;$

2° $COOHCH_2COCOOH + NH_3 + H_2X \rightarrow COOHCH_2CHNH_2COOH + H_2O + X;$

3° $COOHCH_2CHNH_2COOH + CH_3COCOOH$
$\rightarrow COOHCH_2COCOOH + CH_3CHNH_2COOH.$

Aubel, Rosenberg et de Chezelles (3), puis nous-mêmes avec Rosenberg (4), avons montré qu'en présence d'acide pyruvique, d'acide α-cétoglutarique ou de glucose, l'ammoniaque disparaît sous l'influence des suspensions bactériennes. Les réactions qui peuvent rendre compte de cette disparition sont soit des réactions de transamination, soit des réactions d'amination réductrice. Dans le cas du pyruvate, ce dernier type de réaction conduirait uniquement à de l'alanine. Par contre, l'intervention du système de réactions invoqué par Kritzmann conduit au moins à deux acides aminés : l'acide aspartique et l'alanine. Kritzmann ajoute qu'il se forme peut-être de l'acide glutamique par intervention de l'acide α-cétoglutarique, prenant naissance par la voie du cycle des acides tricarboxyliques.

(1) *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 77.
(2) *Zeitschr. Physiol. Chem.*, 234, 1935, p. 83.
(3) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, (Travaux des membres), 25, 1943, p. 1152.
(4) Nisman, Cohen, Raynaud et Rosenberg, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1947 (sous presse).

Nous avons voulu vérifier ce mécanisme. Nous avons utilisé la technique de détection qualitative des acides aminés ([5]) par chromatographie sur papier Whatman nº 1. Nous avons utilisé des suspensions denses et lavées de *Cl. acetobutylicum*, *Cl. saccharobutyricum* et *Cl. sporogenes*. Les germes sont obtenus par culture de 18 heures sur bouillon de viande-foie glucosé. Les suspensions sont faites dans l'eau physiologique, et la réaction se fait en tampon phosphaté M/15 de pH 7, en tubes scellés sous vide, en présence de pyruvate de sodium M/5 et de phosphate monoammonique M/50. La quantité d'ammoniac fixée varie avec le temps. De 70 % au bout de 2 heures, elle diminue par la suite et le taux de fixation après 21 heures est de 30 %. Nous avons pu identifier par leurs R_F (Martin et Synge) et par comparaison avec des témoins, en effectuant un chromatogramme à une dimension avec le phénol comme solvant, les acides aminés suivants :

	Témoins. R_F	*Cl. acetobutylicum.* R_F	*Cl. sporogenes.* R_F
Alanine	0,564	0,559	0,575
Glutamate	0,257	0,238	0,225
Aspartate	0,090	0,090	0,090

La présence de ces trois acides aminés montre que le phénomène de la fixation d'ammoniac ne se ramène pas à une amination réductrice simple du pyruvate. Elle est certainement accompagnée de réactions de transamination sur l'acide oxaloacétique et l'acide α-cétoglutarique dont l'origine doit être vraisemblablement la réaction de Wood et Werkman pour le premier et le cycle tricarboxylique pour le second, comme l'envisage Kritzmann. Le CO_2 nécessaire à la réaction de Wood et Werkman est fourni dans nos expériences par la dismutation de l'acide pyruvique

$$CH_3COCOOH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2,$$

l'hydrogène disponible servant à l'amination réductrice des acides α-cétodicarboxyliques. Cette réaction, qui est très intense avec *Cl. acetobutylicum* et *Cl. saccharobutyricum*, explique la nécessité d'employer un grand excès de pyruvate pour obtenir un taux appréciable de fixation d'ammoniac et de synthèse des amino-acides.

BIOCHIMIE EXPÉRIMENTALE. — *Extraction de la fertilisine.*

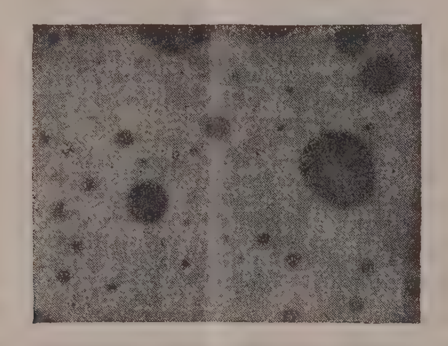
Note ([1]) de M. **Boris Rybak**, présentée par M. Émile Roubaud.

La fertilisine (F. R. Lillie, 1912-1921) est, on la sait, une substance que l'on trouve dans l'eau de mer qui a contenu des ovules mûrs d'Échinodermes, d'Annélides ou de Mollusques, et qui possède la propriété d'*agglutiner* le sperme de la même espèce. Nous l'avons extraite de la façon suivante d'ovules de *Paracentrotus lividus*.

([5]) Consden, Gordon et Martin, *Bioch. Journ.*, 38, 1944, p. 224.

([1]) Séance du 6 octobre 1947.

Après avoir pris bien soin de retirer tout le liquide cœlomique des Oursins utilisés, les gonades femelles prélevées sont portées sur un filtre Büchner recouvert d'une gaze. On enlève les ovules par une série de petits lavages à l'eau de mer filtrée, puis on alterne centrifugations à 6000 tours/m pendant 5 minutes et lavages par eau de mer filtrée ou par une solution de Cl Na isotonique. On pèse de façon à connaître le poids humide du matériel, soit x grammes. On ajoute lentement et en agitant constamment $3\text{-}4x^{cm^3}$ d'acide trichloracétique N/2. On laisse 10-15 minutes en contact à la température du laboratoire, puis on centrifuge à 6000 tours/m pendant 5 minutes, on décante le liquide surnageant que l'on met à dialyser 3 heures contre de l'eau douce courante. Après ce temps, pour les essais chimiques, on met à dialyser 3 heures contre un grand volume d'eau distillée; pour les essais biogiques, on met les dialyseurs contre l'eau de mer courante, pendant 3 heures également.



Agrégation du sperme concentré de *Paracentrotus lividus* par l'extrait trichloracétique d'ovules de la même espèce (après une minute).

L'extrait ainsi obtenu possède la propriété d'agréger fortement par les flagelles les spermatozoïdes de *Paracentrotus lividus*. Insistons sur ce qu'il s'agit bien d'une *agrégation* et en aucun cas d'une agglutination au sens sérologique du terme, le phénomène présentant un caractère fugace.

Chimiquement, le liquide provenant de la dialyse rapide est plus ou moins opalescent; il précipite par plusieurs volumes d'acétone ou d'éthanol 95° GL, donne une réaction de Molisch positive (cette fraction glucidique ne paraît toutefois pas avoir un rôle essentiel).

De ces données succinctes il ressort principalement que :

1° on peut extraire la fertilisine de *Paracentrotus lividus* par CCl_3CO_2H N/3, et par conséquent :

2° en admettant qu'au cours de l'analyse poursuivie actuellement on puisse mettre en évidence une fraction active polypeptidique, on ne saurait évidemment la comparer à une globuline-anticorps.

MICROBIOLOGIE. — *Localisation et rôle des deux acides nucléiques chez les bactéries; le problème du noyau bactérien.* Note (¹) de MM. **André Boivin, Robert Tulasne** et **Roger Vendrely.**

L'analyse chimique nous a révélé la coexistence constante de l'acide ribonucléique et de l'acide désoxyribonucléique chez de nombreuses espèces bactériennes (²). Poursuivant nos recherches, nous avons pu localiser histochimiquement ces deux acides. Pour cela, nous avons utilisé les enzymes ribonucléase et désoxyribonucléase (isolés du pancréas) et avons fait appel au colorant de Giemsa (basophilie) pour déceler l'acide encore en place après action enzymatique. Nos études ont porté, jusqu'à maintenant, sur les bacilles du groupe entérique (colibacilles, dysentériques, *Salmonella*), sur les bacilles du groupe *anthracis-subtilis*, sur le bacille diphtérique, ainsi que sur divers cocci ; staphylocoque pyogène, streptocoque hémolytique et gonocoque, avec des résultats concordants.

L'acide ribonucléique se localise dans un cytoplasme périphérique. Il est plus abondant dans les cultures toutes jeunes (phases de latence et de multiplication exponentielle) que dans les vieilles cultures (phase de quasi-repos). Ainsi, une corrélation générale se laisse deviner entre la teneur des germes en acide ribonucléique cytoplasmique et leur pouvoir de multiplication.

L'acide désoxyribonucléique se confine dans un noyau dense, arrondi ou un peu allongé, de quelques centaines de mμ de dimension. Les bacilles renferment un, deux ou plusieurs de ces noyaux; les cocci en ont un ou souvent deux. Le noyau montre des figures de division, qui peuvent s'interpréter comme il suit : division en deux masses compactes, d'abord étroitement accolées, puis se séparant l'une de l'autre. La méthode aux enzymes nous a permis de retrouver le noyau des bacilles entériques et celui des bacilles du groupe *anthracis-subtilis*, déjà vus par Robinow grâce à sa technique empirique à l'acide chlorhydrique et au Giemsa (³); elle nous a permis, en outre, de découvrir le noyau du bacille diphtérique et celui de divers cocci, inconnus jusqu'à maintenant.

Les recherches des généticiens américains (Tatum en particulier) ne laissent guère de doute quant à l'existence, chez les bactéries, de gènes responsables des caractères héréditaires et susceptibles de se modifier par mutation. Les travaux de l'équipe d'Avery et nos propres travaux (⁴) ont montré le rôle que peut jouer l'acide désoxyribonucléique d'une bactérie comme vecteur des caractères de cette bactérie, dans le curieux processus des mutations *dirigées*. Les études récentes de Lederberg et Tatum donnent enfin de sérieuses raisons

(¹) Séance du 13 octobre 1947.

(²) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1357.

(³) Nous avons mis en lumière, ici même, le mécanisme chimique de cette technique et indiqué que ClH élimine beaucoup plus rapidement l'acide ribonucléique que l'acide désoxyribonucléique (*Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 342).

(⁴) *Comptes rendus*, **221**, 1945, pp. 646 et 718.

génétiques de croire à l'intervention d'une sexualité occasionnelle chez les bactéries. Compte tenu de ces faits et de nos observations personnelles rapportées ci-dessus, sur l'apparence du noyau et sur son comportement dans les phénomènes de division, nous sommes conduits à la conception suivante de la structure des bactéries.

Les bactéries renfermeraient un noyau vrai, dépositaire des caractères héréditaires et capable de mutations. Leur état habituel serait représenté par une phase haploïde à un seul chromosome, qui se multiplierait activement par divisions asexuées. La phase diploïde serait exceptionnelle et de courte durée : on n'a pu encore la caractériser morphologiquement et l'on n'a que des preuves génétiques de son existence. Du fait des *entrecroisements* possibles à la méiose, la forme diploïde résultant de la conjugaison de deux formes haploïdes génotypiquement distinctes pourrait conduire à des formes haploïdes génotypiquement nouvelles, assortissant en nouvelles combinaisons les gènes amenés par les bactéries mises en présence. Ainsi s'éclairerait l'apparition des formes biochimiquement nouvelles, dans les expériences où Lederberg et Tatum cultivent côte à côte, dans le même milieu, deux mutants d'irradiation du colibacille différant par certaines de leurs propriétés biochimiques. Cette conception est, certes, encore largement hypothétique, mais elle nous paraît expliquer, au mieux, l'ensemble des faits actuellement connus ou entrevus, quant à la biologie des bactéries.

SÉROLOGIE. — *Nature de l'agglutinine anti-typhus du sérum de Lapin.* Note [1] de MM. **Georges Sandor** et **Paul Giroud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'un de nous a montré dans plusieurs Notes comment le fractionnement des sérums par dialyse en euglobulines et pseudoglobulines permet de séparer les anti-corps en anti-bactéries et anti-toxiques [2] [3] [4]. La présente Note étend ces observations au sérum de Lapin injecté par voie pulmonaire avec des Rickettsies.

Rappelons que la technique consiste à dialyser les sérums contre l'eau distillée pendant trois jours à la glacière. Le précipité qui apparaît est appelé l'euglobuline I. Puis, après dilution au 1/5e de son volume dans l'eau distillée, le sérum est acidifié légèrement avec de l'acide acétique dilué. Un deuxième précipité apparaît que nous avons dénommé l'euglobuline II.

Contrairement aux sérums du Cheval et de l'Homme, celui du Lapin ne contient que des traces d'euglobuline I. Sa teneur en euglobuline II par contre est sensiblement double de celle des deux sérums précédents. Notre règle immunologique tient, cependant, dans le cas présent encore. Les agglutinines

---

(1) Séance du 23 juin 1947.

(2) G. Sandor, *Xe Congrès de Chimie biologique*, Liège, octobre 1946.

(3) G. Sandor et M. Bessis, *Comptes rendus*, **223** 1946, p. 962.

(4) G. Girard et Sandor, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1078.

anti-Rickettsies, en effet, sont contenues en majeure proportion et parfois même exclusivement dans l'euglobuline II.

Or, cette euglobuline II du sérum du Lapin peut être séparée en deux fractions distinctes : l'euglobuline II A, soluble dans les solutions diluées d'électrolytes, et l'euglobuline II B, insoluble dans ces solutions en milieu faiblement acide. Pour opérer cette séparation, nous nous sommes arrêtés finalement à la technique suivante. Nous avons dissous le précipité euglobulinique dans un volume d'eau physiologique pour 10 du sérum du départ à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique normal. Puis, après neutralisation avec de la soude normale, la solution concentrée a été diluée avec 4 fois son volume d'une solution tampon phosphate de Sœrensen M/80 de pH 6,6 et acidifiée légèrement avec de l'acide acétique dilué. L'euglobuline II B se sépare alors, et les eaux mères, parfaitement limpides, légèrement colorées en brun, contiennent l'euglobuline II A. Les caractères physiques, chimiques et immunologiques de ces fractions sont résumés ci-après :

	Eu II A.	Eu II B.	Pseu.	Sérum.
Sérum n° 1.				
Protéides (‰).................	3,9	4,5	9	
Aspect........................	limpide	opalescent	limpide	
Teneur en substances lipoïdiques %	5,5	39	6	
Taux agglutinant..............	1/40	0	0	1/40
Sérum n° 2.				
Protéides (‰).................	4,6	4,2	8,3	
Aspect........................	limpide	opalescent	limpide	
Teneur en substances lipoïdiques (%)..........................	4,4	46	4	
Taux agglutinant..............	1/15	0	1/15	1/40

Les agglutinines se trouvent donc sélectivement dans l'euglobuline II A.

L'euglobuline II A paraît ainsi suppléer en quelque sorte à l'euglobuline I des sérums de l'Homme et du Cheval, elle aussi dépourvue de lipides et elle aussi sélectivement active du point de vue antibactérien. L'euglobuline II B, par contre, représente un complexe lipidoprotéidique, comme l'euglobuline II totale des sérums du Cheval et de l'Homme et, tout comme celle de cette dernière, son activité immunitaire aussi n'est qu'accidentelle.

SÉROLOGIE. — *Sensibilisation et choc croisés obtenus à l'aide de sérum et de la résine d'Euphorbe.* Note de MM. **Wladislas Kopaczewski** et **Paul Valade**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

En 1931 (¹) nous avons signalé la possibilité de provoquer un choc mortel en injectant aux cobayes, préalablement sensibilisés avec du sérum de Cheval, des dispersions de colloïdes électropositifs (hémoglobine et hydroxyde de fer).

(¹) P. Carneiro et W. Kopaczewski, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1595.

Puis, en 1935, nous avons vu que les animaux sensibilisés à l'aide d'une matière protéique répondent par un choc à une dépression atmosphérique accentuée ([2]).

Nous allons relater ici une série d'expériences élargissant les faits en question : elles ont été effectuées avec des aérosols d'euphorbol, résine cristallisée, isolée du latex de l'*Euphorbia resinifera* ([3]).

Douze cobayes, d'un poids moyen de 500 grammes, sont sensibilisés par une injection sous-cutanée de $0^{cm^3},2$ du sérum antitétanique, dilué au dixième; douze autres cobayes subissent dans une chambre d'empoussiérage ([4]) l'action d'aérosols d'euphorbole, durant 30 minutes. La concentration de cet aérosol est d'un milligramme par mètre cube; en admettant la capacité respiratoire d'un cobaye égale à 15^{cm^3} et le rythme respiratoire à 15 par minute, la totalité de la matière solide inspirée est de 0,5 microgramme.

Au bout de 27 jours, les cobayes ayant été traités par l'empoussiérage avec de l'euphorbol subissent une injection intra-jugulaire de 1^{cm^3} de sérum antitétanique, dilué au dixième : on observe alors de l'inquiétude, puis de l'agitation plus ou moins vive, avec émission de matières fécales et d'urines, des secousses du diaphragme et, parfois, quelques soubresauts; 30 minutes après, la température rectale des animaux s'abaisse à 36°,8 et même à 36°,3 C.

On est en présence d'un choc typique d'une intensité moyenne.

Les cobayes, sensibilisés par du sérum antitétanique, sont placés durant 45 minutes, dans la chambre d'empoussiérage, remplie d'aérosols d'euphorbol : on constate, dix minutes après le commencement de l'expérience, l'apparition de secousses du diaphragme chez tous les animaux; 20 minutes après, chez quelques-uns, de la parésie du train postérieur; à la 45e minute, certains cobayes sautent en l'air, d'autres ont une respiration dyspnéique; à ce moment, la température rectale s'abaisse jusqu'à 35°,2-36°,7 C. Cette fois-ci encore on est en présence d'un choc anaphylactique net.

Nous avons, d'autre part, provoqué le choc chez des cobayes (8 animaux) sensibilisés avec du sérum antitétanique, en leur injectant dans la veine jugulaire 1^{cm^3} d'une solution hydro-alcoolique d'euphorbol cristallisé en concentration de 1 $^0/_{00}$: on observe alors, immédiatement après, l'émission de matières fécales et d'urine ainsi que des démangeaisons; la respiration est irrégulière; parfois (trois cas) mouvements convulsifs, puis tremblement et polypnée; la température est abaissée aux environs de 34° C.

Notons que l'injection intra-jugulaire, à des cobayes non sensibilisés, de 1^{cm^3} d'une solution hydroalcoolique d'euphorbol à 1 % (dose 10 fois plus forte) est parfaitement tolérée ([5]). Par contre, l'empoussiérage durant 45 minutes, des animaux supposés normaux, provoque du larmoiement, des effets sternuta-

---

([2]) W. Kopaczewski et S. Marczewski, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 568.

([3]) W. Kopaczewski et G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, séances du 23 mai et 11 juin 1947.

([4]) Modèle établi par l'un de nous (V), utilisé à la Poudrerie Nationale du Bouchet.

([5]) W. Kopaczewski, *Bull. Inst. d'Hygiène du Maroc*, **4**, 1944, p. 73 et *Thérapie*, **1**, 1946, p. 101.

toires, des mâchonnements et du prurit nasal; mais tous ces signes disparaissent une demi-heure après l'arrêt de l'expérience et la température rectale ne subit aucun abaissement.

Conclusion. — Il est possible de sensibiliser les cobayes avec des aérosols d'euphorbol puis de provoquer un choc par du sérum de Cheval, et, *vice versa*, on peut engendrer le choc par des aérosols d'euphorbol chez les cobayes sensibilisés avec du sérum de Cheval.

IMMUNOLOGIE. — *Vaccination des Bovins contre la fièvre aphteuse.* Note ([1]) de M. **Paul Durand** et M[lle] **Georgette Cordier**, transmise par M. Gaston Ramon.

En traitant le virus aphteux par les antiseptiques soufrés, dont l'un de nous s'est servi avec succès dans la préparation du vaccin contre le typhus exanthématique et de divers vaccins microbiens ([2]), nous avons pu nous rendre compte que, sous certaines conditions de concentration et de temps d'action, le diéthyldithiocarbamate de Na (que nous appellerons dorénavant diéthyl) rendait le virus inactif vis-à-vis du Cobaye et immunisait cet animal contre une injection virulente ultérieure.

Passant à l'expérimentation sur les Bovins, nous avons adopté la méthode suivante : les animaux ont été vaccinés par paires, soit avec le vaccin Waldmann à titre de témoin, soit avec des vaccins approximativement de même richesse en matière virulente que le vaccin Waldmann. Le virus O d'origine tunisienne, entretenu sur cobayes et actif en moyenne à $0^{cm^3},1$ d'une dilution au millionième, a été traité (dilué à 1/15) par le diéthyl à 1 ou 2 ‰ et utilisé tel quel (vaccin D), ou bien a été ensuite émulsionné en lanoline-huile de vaseline (vaccin DL), ou encore absorbé par un carbone actif (vaccin DC) suivant la technique de l'un de nous ([3]). Des prises de sang échelonnées ont permis de déceler l'apparition possible d'anticorps protecteurs dans le sérum des vaccinés qui furent ensuite soumis au bout d'un temps plus ou moins long à l'infection aphteuse.

Une première série a comporté une paire de bovins traités au vaccin type Waldmann d'origine suisse, une paire au vaccin D, une au vaccin DC, une au vaccin DL.

Dans une deuxième série, les paires ont été vaccinées par un vaccin type Waldmann d'origine suisse ; une autre par un vaccin type Schmidt d'origine danoise, une par le vaccin D, une par le vaccin DC, une par le vaccin DL, une par un vaccin formolé à 1 ‰ adsorbé par le carbone (FC), une enfin par le même virus formolé, émulsionné en lanoline-huile de vaseline (FL).

Pour ces deux premières séries, les vaccins Waldmann avaient été utilisés

---

([1]) Séance du 13 octobre 1947.

([2]) P. Durand, *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 41 ; *C. R. Soc. Biol.*, **129**, 1945, p. 719 ; *Rev. d'Immunologie*, **2**, 1947, p. 71.

([3]) G. Cordier, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1364 ; *Rec. Méd. Vét.*, **115**, n° **10**, 1939, p. 599 ; **116**, n° **2**, 1940, p. 69.

dans les meilleures conditions et les moindres délais de réception, les autres vaccins avaient été préparés peu de jours avant l'emploi. Deux bovins formant à eux seuls une troisième série ont été vaccinés avec ce qui restait du lot de vaccin DL qui avait servi à la première série et qui avait été conservé 99 jours à la chambre froide.

Pour l'épreuve virulente, quatre scarifications parallèles de 5 à 6^{cm} ont été pratiquées sur la face antérieure de la gencive inférieure et autant sur la face postérieure. Les scarifications et toute la cavité buccale ont été badigeonnées largement avec un tampon imbibé du mélange d'une émulsion à 1 % de notre virus de provenance Cobaye et de la bave virulente d'un veau neuf préalablement inoculé du même virus. L'épreuve a eu lieu en même temps pour 2 veaux témoins neufs et pour les trois séries de vaccinés, soit respectivement 172 jours, 125 jours et 77 jours après leur vaccination.

Les chances d'infection ont été renforcées par la multiplication des contacts entre veau fournisseur de virus, témoins et vaccinés infectés avec les animaux restés sains, par l'abstention systématique de précautions au cours des soins journaliers et dans l'examen quotidien des muqueuses. Pour plus de rigueur, une semaine après la première infection d'épreuve, un second badigeonnage fut pratiqué avec un autre virus du même type O, plus récemment isolé. Les résultats ont été enregistrés comme il suit, sept jours après cette seconde inoculation :

les deux témoins ont fait une fièvre aphteuse typique;

l'immunité a été incomplète avec les vaccins D (3 réagissants sur 4); DC (1 réagissant sur 4) et FC (1 réagissant faiblement sur 2);

la résistance a été complète, sans même présence d'un aphte primaire chez cinq vaccinés Waldmann-Schmidt sur cinq ([4]), chez six vaccinés DL sur six, chez deux vaccinés FL sur deux.

Laissant provisoirement de côté les deux derniers animaux, nous pourrions conclure de l'épreuve que le vaccin diéthyl-lanoline, capable de se conserver plus de trois mois à la glacière, ne paraît pas doué d'une activité inférieure à celle du vaccin Schmidt-Waldmann.

Mais la recherche des anticorps protecteurs pour le Cobaye ([5]) qui n'en décèle la présence que chez les seuls bovins traités par le vaccin DL (35e et 65e jour pour la première série, 38e et 61e pour la deuxième, la recherche n'ayant pas été faite dans la troisième série) est nettement en faveur de ce dernier vaccin.

A 16h15m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h45m.

A. Lx.

([4]) Un bovin Waldmann de la première série dut être abattu pour tuberculose intercurrente.

([5]) 5^{cm^3} de sérum de bovin sont injectés sous la peau d'un cobaye que l'on inocule ensuite par pipûres multiples à travers une goutte de virus à 1 %.